PHASENBEZIEHUNGEN UND KRISTALLSTRUKTUREN IN DEN SYSTEMEN SELEN - CHLOR UND SELEN - BROM

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Peter Born

aus Bad Ems

Düsseldorf

1978

1979

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544318_0006

PHASENBEZIEHUNGEN UND KRISTALLSTRUKTUREN IN DEN SYSTEMEN SELEN - CHLOR UND SELEN - BROM

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Peter Born

aus Bad Ems

Düsseldorf

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. D. Mootz

Korreferent: Prof. Dr. W. Kuchen

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Mai 1979

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Problemstellung und Literaturübersicht		1
2.	Die Schmelzdiagramme		6
	2.1	Experimentelles	6
	2.1.1	Darstellung der Tetrahalogenide	6
	2.1.1.1	$SeCl_4$	6
	2.1.1.2	$SeBr_4$	7
	2.1.1.3	$TeBr_4$	9
	2.1.2	DTA - Untersuchungen	11
	2.1.3	Röntgenuntersuchungen und fotographische Einkristallmethoden	14
	2.2	Ergebnisse und Diskussion	17
	2.2.1	Das System Se - Cl	17
	2.2.2	Das System Se - Br	18
	2.2.3	Das System $SeBr_4$ - $TeBr_4$	28
3.	Kristallstrukturen		30
	3.1	Selentetrachlorid	30
	3.1.1	Kristallzucht und Präparation	30
	3.1.2	Gitterkonstanten, Raumgruppe, Verzwilligung	31
	3.1.3	Datensammlung und Reduzierung des Zwillingsdatensatzes auf ein Kristallindividuum	32
	3.1.4	Datenreduktion und Strukturanalyse	34
	3.1.5	Strukturbeschreibung	36

	3.2	α-Selentetrabromid	41
	3.2.1	Kristallzucht und Kristallpräparation	41
	3.2.2	Gitterkonstanten und Raumgruppe	41
	3.2.3	Datensammlung und Datenreduktion; Strukturanalyse	43
	3.2.4	Strukturbeschreibung und Diskussion	47
4.	Zusammenfassung		56
5.	Anhang		59
	5.1	Strukturfaktortabellen	59
	5.1.1	Selentetrachlorid	59
	5.1.2	α-Selentetrabromid	68
	5.2	Literaturverzeichnis	80

1. PROBLEMSTELLUNG UND LITERATURÜBERSICHT

Ausgangspunkt für diese Untersuchungen waren die Ergebnisse in den Schmelzdiagrammen Tellur - Halogen, die zu einer Reihe neuer interessanter Verbindugen führten: Te_3Cl_2, Te_2Br, Te_2Cl, Te_2I, α-TeI und ß-TeI (Rabenau et al. 1967 und 1970; Rabenau und Rau 1973; Kniep et al. 1974). Diese als "Subhalogenide" bezeichneten Verbindungen passten nicht in das herkömmliche System bekannter Oxidationsstufen mit -I für das Halogenatom und den Werten +II, +IV und +VI für das Chalkogenatom. Einkristallstrukturbestimmungen an diesen Verbindungen (Kniep et al. 1976) zeigten dann, daß beim Aufbau dieser Verbindungen nicht die Wertigkeit des Chalkogenatoms eine primäre Rolle spielt, sondern daß es sich hierbei um modifizierte Tellurstrukturen handelt. Die Strukturen dieser Subhalogenide mit ihren relativ hohen Tellurgehalten lassen sich aus der Struktur des kristallinen Tellurs verstehen, wobei die Elementstruktur in den tellurreichen Phasen besonders ausgeprägt erhalten bleibt.

Die Vielfalt binärer Tellur/Halogen-Verbindungen ließ eine systematische Bearbeitung und Überprüfung der Phasenbeziehungen in den Systemen Selen - Halogen mit festkörperchemischen Methoden von besonderem Interesse erscheinen, zudem keine der bisher beschriebenen binären

Selen/Halogen-Verbindungen durch ihre Stellung im betreffenden Schmelzdiagramm oder durch eine vollständige Kristallstrukturbestimmung belegt war.

Aufbauend auf einige Vorarbeiten von Kniep und Schaefer (1975) im System Selen - Brom, besonders zur Präparation des $SeBr_4$, sollten in dieser Arbeit die Schmelzdiagramme Selen - Chlor und Selen - Brom untersucht, binäre Selen/Halogen-Verbindungen in diese Schmelzdiagramme eingeordnet und kristallographisch untersucht werden.

Über die vermeintliche Existenz von Selen/Halogen-Verbindungen wurde bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts berichtet. So konnte Berzelius 1818 zwei Verbindungen aus den Elementen Selen und Chlor darstellen, deren Zusammensetzung er mit Se_2Cl_2 und $SeCl_4$ angab. 1827 gelang Sérullas die Darstellung von Se_2Br_2 und $SeBr_4$. In der Folgezeit wurden dann weitere Präparationsmethoden für diese Verbindungen bekannt und erste Eigenschaften beschrieben.

V. Lenher und C. H. Kao (1926) fanden für das Se_2Cl_2 einen Schmelzpunkt von -85°C und einen Siedepunkt von 127°C; bei Leitfähigkeitsmessungen in Schmelzen fanden A. Voigt und W. Biltz (1924) einen Schmelzbereich im Bombenrohr von 400° bis 500°C. J. H. Simons (1930) fand für das Selentetrachlorid eine Sublimationstempe-

ratur von 196 ± 1°C und einen Schmelzpunkt von 305 ± 3°C, wobei jeweils eine Dissoziation nach:

$$SeCl_{4(s)} \longrightarrow SeCl_{2(g)} + Cl_{2(g)}$$

angenommen wurde.

R. Schneider (1866) bestimmte für das Se_2Br_2 die Dichte zu 3.604 gcm^{-3} und einen Siedebereich von 225 - 230°C; während sich ein Hinweis auf den Schmelzpunkt dieser Phase lediglich in Hollemann - Wiberg: 'Lehrbuch der Anorganischen Chemie' mit -46°C findet.

Auch vom Selentetrabromid gab es nur wenige Angaben. R. Schneider (1866) berichtete von einer Sublimation unter teilweiser Zersetzung in Se_2Br_2 und Br_2 zwischen 75 und 80°C, und Yost und Hatcher (1931) von einer vollständigen Dissoziation in $SeBr_{2(g)}$ und Br_2 im Temperaturbereich von 250 bis 500°C, in welchem auch Se_2Br_2 in diese Spezies zerfallen soll (Schneider, a.a.O.).

Ein erster Hinweis auf eine Dimorphie des $SeBr_4$ findet sich in der Arbeit von Yost und Hatcher (1931). Sie beobachteten beim Erstarren von Selentetrabromid das Auftreten von zunächst kleinen schwarzen Kristallen in Form hexagonaler Plättchen, während beim schnellen Abkühlen auf Temperaturen unterhalb 50°C rote bis zitronengelbe Kristalle entstanden, die keinen hexagonalen Habitus mehr zeigten. Von anderen Autoren, beispielsweise R. Schneider (a.a.O.), wurde das Auftreten

der schwarzen Farbe des zunächst orangeroten Produkts auf einen Gehalt von Se_2Br_2 zurückgeführt, das durch Zersetzung des Präparates entstehen sollte.

Im Zuge der Entwicklung der Halbleitertechnik rückten die Elemente Selen und Tellur auch technisch in ein neues Interessengebiet. Neben Dotierungsexperimenten wurden dabei Versuche unternommen, die bisher im wesentlichen nur durch ihre Präparation belegten Verbindungen hinsichtlich ihrer Stellung im betreffenden binären Schmelzdiagramm Chalkogen - Halogen zu untersuchen und eventuell existierende Verbindungen durch Einkristallstrukturbestimmungen zu belegen. Nachdem erste Untersuchungen in den Systemen Te - $TeCl_4$, Te - $TeBr_4$ und Te - TeI_4 keine weiteren binären Verbindungen gezeigt hatten (Damiens 1923; Ivashin et al. 1969; Ivashin und Petrov 1970 a und b; Afinogenov und Khaustova 1970; Prince et al. 1970), konnten Rabenau und Mitarbeiter zunächst eine neue halogenarme Phase Te_xI ($x \geq 1$) identifizieren (1967). Bei einer erneuten Untersuchung der Schmelzdiagramme Te - $TeCl_4$ und Te - $TeBr_4$ fanden Rabenau und Rau (1973) die intermediären Phasen Te_3Cl_2 und Te_2Br. Im Schmelzdiagramm Te - TeI_4 konnte die Phase Te_xI als ß-TeI bestimmt werden, daneben wurden die beiden Verbindungen Te_2I und α-TeI gefunden (Kniep et al. 1974 und 1976). Diese Subhalogenide konn-

ten durch Einkristallstrukturanalysen belegt werden (Kniep et al. 1976).

Während der eigenen Arbeiten in den Schmelzdiagrammen Selen - Halogen erschienen dann Ergebnisse anderer Autoren in diesen Systemen (Golubkova und Petrov 1975 und 1976; Golubkova et al. 1975, 1976 a und b). Diese Untersuchungen zeigten aber in einigen Punkten Widersprüche zu den bis dahin vorliegenden eigenen Ergebnissen, so daß eine Fortführung dieser Arbeiten zur Klärung der Phasenbeziehungen in den betreffenden Schmelzdiagrammen sowie Einkristallstrukturuntersuchungen bzw. Isotypieuntersuchungen der dabei identifizierten Phasen, die in den oben zitierten Arbeiten nicht durchgeführt wurden, als weiterhin wichtig erschienen.

2. DIE SCHMELZDIAGRAMME

2.1 Experimentelles

2.1.1 Darstellung der Tetrahalogenide

Bei der Untersuchung der Schmelzdiagramme Se - X (X= Cl, Br) sollte für das entsprechende Halogenid die gut wägbare Form des Tetrahalogenids eingesetzt werden. Hierfür wurden für die Tetrahalogenide $SeCl_4$, $SeBr_4$ und $TeBr_4$ - eine Untersuchung des Schnittes $SeBr_4$ $TeBr_4$ stellte sich während der Arbeit als interessant heraus (Kap. 2.2.3) - modifizierte bzw. neue Darstellungsmethoden entwickelt. Die bisher beschriebenen Darstellungsvorschläge führten, wie Versuche hiermit zeigten, nur zu Präparaten geringerer Ausbeute und Reinheit.

2.1.1.1 $SeCl_4$

Für die Präparation von Selentetrachlorid wurde die Darstellungsmethode nach Nowak und Suttle (1957) modifiziert. In einem Chlorierungsrohr wurde fein gepulvertes kristallines Selen (99,999 %; Alfa Products, Ventron) vorgelegt und mit nachgereinigtem, über konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxid-Trokkenmittel getrocknetem Chlor bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Gegen Ende der Umsetzung wurde mit einem Heizband auf ca. 80°C erwärmt, um zunächst entstandene niedere Chloride (SeCl) vollständig umzusetzen. Anschließend wurde das nun gelb vorliegende Pro-

dukt bei 200°C in den mittleren Teil des Rohres sublimiert und dort eingeschmolzen, bei der Sublimation bildete sich ein fast rein weißes Präparat. Die Vollständigkeit der Umsetzung wurde mittels Röntgenpulveraufnahmen (Guinier und Simon-Guinier Technik) geprüft. Die chemische Analyse ergab einen Chlorgehalt von 64.21 Gew.-% bei einem berechneten Wert von 64.23 Gew.-% für $SeCl_4$ (titrimetrisch als AgCl).

2.1.1.2 $SeBr_4$

Bei den bisher bekannten Präparationsmethoden von $SeBr_4$, eine Übersicht über diese Methoden ist in: Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 10 Selen Teil B und G. Brauer, Handbuch der präp. anorg. Chemie gegeben, wird Selen in einem Lösungsmittel, in den meisten Fällen CS_2, vorgelegt und in diese Lösung Brom eingeleitet. Einige Versuche mit diesen Methoden hatten ergeben, daß auch am Ölpumpenvakuum das Lösungsmittel nicht vollständig aus dem Präparat zu entfernen ist. Ein der benutzten Darstellungsmethode für das $SeCl_4$ analoges Verfahren erwies sich als nicht durchführbar, da sich das zunächst entstehende Selenmonobromid nicht vollständig mit einem Bromüberschuß zum Tetrabromid umsetzte. Ausgehend von bis dahin bekannten Teilen des Schmelzdiagramms führten folgende Betrachtungen zu einer neuen Präparationsmethode. Im

Bereich über 80 Atom-% Br liegen nur $SeBr_4$ und Br_2 im Gleichgewicht vor und ein Gleichgewicht SeBr - $SeBr_4$ kann sich nicht einstellen. Ebenso kann beim Arbeiten mit einem großen Bromüberschuß nicht die sehr schnell ablaufende Reaktion $3\ Se + SeBr_4 \longrightarrow 4\ SeBr$ einsetzen. Für die Präparation wurde daher Brom vorgelegt und in dieses Selen eingetragen, so daß immer unter den oben ausgeführten Bedingungen gearbeitet wurde.

In einem Dreihalskolben (Abb. 2.1) werden unter Eiskühlung ca. 120 ml trockenes Brom (Merck, p.a.) vorgelegt. Unter Schutzgas und ständigem Rühren werden portionsweise ca. 25 g fein gepulvertes kristallines Selen eingetragen. Durch Kühlung ist die Reaktion leicht unter Kontrolle zu halten. Das zugegebene Selen setzt sich augenblicklich und vollständig zum Tetrabromid um. Nach erfolgter Selenzugabe wird noch etwa zwei Stunden weitergerührt. Anschließend wird überschüssiges Brom über Kieselgeltrockenmittel abgesaugt, das Präparat unter Schutzgas fein gemörsert und am Vakuum behandelt, bis ein rein orange - rotes Produkt vorliegt. Röntgenaufnahmen dieses Präparates zeigen, daß es frei von Selen und niederen Bromiden (Selenmonobromid) ist. Die chemische Analyse ergab einen titrimetrisch als AgBr bestimmten Bromgehalt von 80,20 Gew.-% bei einem berechneten Wert von 80,16 Gew.-% für $SeBr_4$. Der Schmelzpunkt wurde mittels DTA in

geschlossenen Glasampullen in Aufheizphase zu 123°C bestimmt.

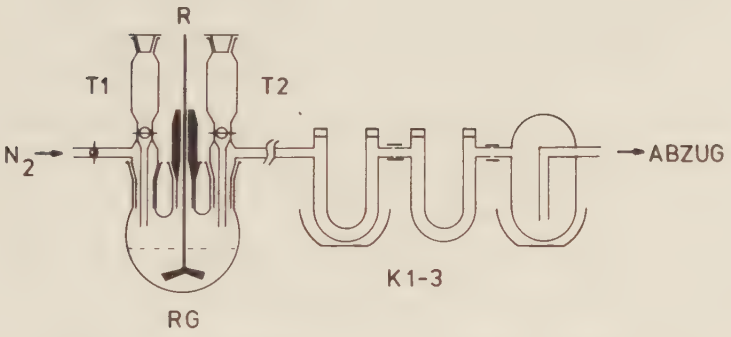

Abb. 2.1: Apparatur zur Darstellung von $SeBr_4$ und $TeBr_4$

RG: Reaktionsgefäß mit Bromvorlage

T_1 und T_2: Trichter zur Vorlage von Brom und Zugabe von Selen bzw. Tellur

R: KPG-Rührer

K 1-3: Kondensationsgefäße für überschüssiges Brom (1,3; beide werden mit Eis gekühlt) und Trokkenrohr mit Kieselgeltrockenmittel (2)

2.1.1.3 $TeBr_4$

Auch beim $TeBr_4$ führten bisher beschriebene Darstellungsmethoden (G. Brauer: Handbuch der Anorganischen Chemie) nur zu Produkten geringer Reinheit und Ausbeute. Die Präparation wurde analog der des $SeBr_4$ (Kap. 2.1.1.2; Abb. 2.1) durchgeführt, wobei ca. 15 g

gepulvertes, am Ölpumpenvakuum ausgeheiztes Tellur (FLUKA, 99,7 %) in etwa 100 ml Brom eingegeben wurden. Nach beendigter Reaktion und Absaugen von überschüssigem Brom liegt ein feines hellgelbes Pulver vor. Röntgenpulveraufnahmen zeigten, daß das Präparat frei von Te und Te_2Br ist. Die chemische Analyse nach der modifizierten H - Rohr - Methode (Tillack 1968) ergab einen Bromgehalt von 71,60 Gew.-% bei einem berechnetem Wert von 71,47 Gew.-% für $TeBr_4$; der Schmelzpunkt wurde mittels DTA im geschlossenen System in Aufheizphase zu 383°C bestimmt.

Auf die vielfach vorgeschlagene Reinigungssublimation (Brauer) wurde verzichtet, da sie nicht zu einer höheren Reinheit des Produkts führte, sondern sich hierbei in der Regel neben $TeBr_4$ auch Te_2Br aus der Gasphase abscheidet. Dieses ist als metallisch schwarz glänzende Phase mikroskopisch gut neben dem rein gelben $TeBr_4$ zu erkennen.

Das derart dargestellte Tellurtetrabromid zeigte sich im Gegensatz zu Literaturangaben (Brauer) als nicht hykroskopisch. Über einen Beobachtungszeitraum von ca. sechs Wochen zeigte das Präparat an der Luft stehend keinerlei Veränderungen seiner Eigenschaften.

2.1.2 DTA - Untersuchungen

Sämtliche DTA - Messungen wurden in geschlossenen Glasampullen in Aufheizphase durchgeführt. Die Anzahl der gelegten Schnitte ist aus dem jeweiligen Schmelzdiagramm ersichtlich. Voruntersuchungen in den Systemen Selen - Chlor und Selen - Brom hatten gezeigt, daß Temperatureffekte im Bereich von etwa -70° bis $+310^{\circ}C$ zu erwarten sind. Daher wurden die DTA - Messungen dieser beiden Systeme in zwei unterschiedlich ausgelegten Messgeräten durchgeführt. Die Hochtemperatur - DTA umfaßte den Temperaturbereich oberhalb Raumtemperatur und wurde von R. Kniep und A. Schaefer (1975) konstruiert; in dieser Arbeit befindet sich auch eine Abbildung der verwendeten Ampullen. Das Tieftemperaturgerät wurde für die Untersuchung der in dieser Arbeit beschriebenen Systeme entwickelt.

Für diese DTA - Apparatur wurde das Prinzip der Flüssigbad - DTA gewählt und Probe und Referenz direkt in die Badflüssigkeit eingebracht, während bei bisher gebräuchlichen Geräten sich diese entweder in einem extern gekühlten Metallblock befanden oder Kühlung und Heizung durch einen temperierbaren Gasstrom erzeugt werden.

Grundbaustein für diese Tieftemperatur - DTA war ein

handelsüblicher, entsprechend modifizierter Ultrakryomat mit Programmeinheit (LAUDA Ultrakryomat K120W und Programmgeber P 120 Electronic; Meßgerätewerk Lauda). Die Aufnahme eines Badprofils zeigte einen isothermen Temperaturverlauf im gesamten Bad sowohl bei stationärem Betrieb wie auch beim Aufheizen mit unterschiedlichen Heizraten (0,5 bis 3°C / min). Die aus diesen Versuchen gewonnene schematische Versuchsanordnung ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

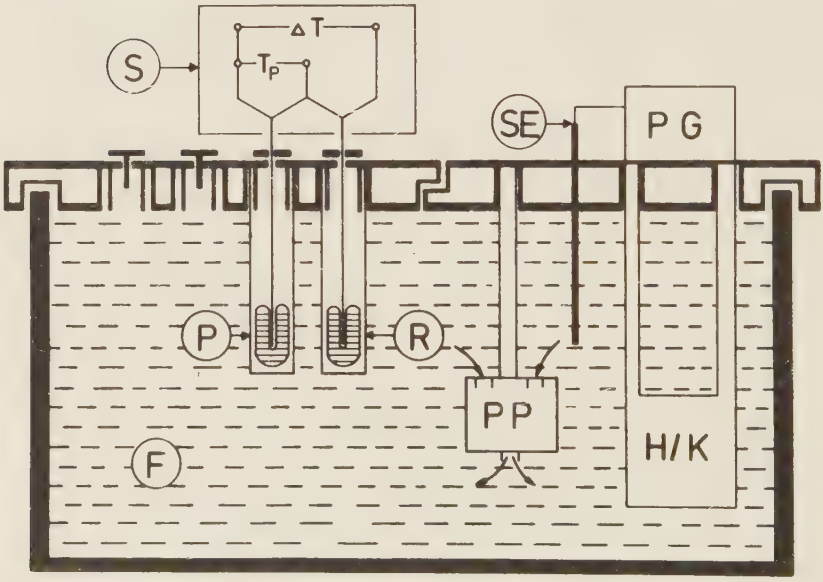

Abb. 2.2: Tieftemperatur - DTA in einem Kryostaten mit Badumwälzung

F: Badflüssigkeit (Methylcyclohexan) P: Probe R: Referenz PP: Umwälzpumpe H/K: Heiz- und Kühlsystem S: Zweikanalschreiber zur Registrierung von T_P und ΔT SE: Steuerthermoelement PG: Programmeinheit

Die Träger für Probe und Referenz (Messinghülsen) wurden schraubbar an der Badabdeckung befestigt, die Durchführungen der Messthermoelemente mit Silikonkautschuk abgedichtet, um eine Verfälschung der Messergebnisse durch eingedrungenes Kondenswasser zu verhindern. Voruntersuchungen mit Proben, die in dem in Betracht kommenden Temperaturbereich thermische Effekte zeigen, ergaben, daß mit der gewählten Anordnung lineares Aufheizen erreicht wird, thermische Effekte bei den gewählten Heizraten sauber aufgetrennt werden und keine gegenseitige Beeinflussung beim gleichzeitigen Messen mehrerer Proben auftritt.

Die Heizrate betrug in der Tieftemperatur - DTA $1^{\circ}C/min$ und $3^{\circ}C/min$ bei Messungen oberhalb Raumtemperatur. Als Referenz wurde in allen Fällen Tellur eingesetzt.

Die DTA - Proben wurden in einer Inertgasbox mit kontinuierlicher Gasreinigung eingewogen und die Ampullen unter Vakuum bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff abgeschmolzen. Die eingeschmolzenen Proben wurden zur mechanischen Homogenisierung aufgeschmolzen, im flüssigen Zustand mehrmals durchgeschüttelt und zwecks sofortigem Erstarren ohne Entmischung abgeschreckt. Zur Förderung einer Gleichgewichtseinstellung wurden alle Proben unterhalb der Temperatur, bei der die ersten thermischen Effekte zu erwarten waren (Se - $SeCl_4$:

-70°C; Se - Br: -30°C und $SeBr_4$ - $TeBr_4$: 90°C) getempert.

Für die Mischungen des Schnittes Se - $SeCl_4$ wurde amorphes Selen eingesetzt, durch die rasche Umsetzung mit $SeCl_4$ zu flüssigem SeCl konnte so ein besserer Füllungsgrad der Ampullen erreicht werden. Einwaageverluste traten durch diese Reaktion nicht auf.

Da der Schnitt Se - Br über das Selentetrabromid hinaus bis zum Brom untersucht wurde, mußten auch DTA - Ampullen unter Luftausschluß mit flüssigem Brom gefüllt werden. Hierfür wurde die bereits unter Schutzgas mit $SeBr_4$ gefüllte Ampulle an einen trockenen Stickstoffstrom angeschlossen und die berechnete Menge Brom mit einer inerten Injektionsspritze im Stickstoffgegenstrom eingefüllt. Die genaue Bromeinwaage wurde anschließend durch Rückwägung ermittelt.

2.1.3 Röntgenuntersuchungen und fotographische Einkristallmethoden

Im allgemeinen dienen Röntgenpulvermethoden zusammen mit thermoanalytischen Methoden zur Aufstellung eines Schmelzdiagramms.

Da sich in den Systemen Se - $SeCl_4$ und Se - Br aus den DTA - Messungen bereits eindeutige Vorschläge für die Aufstellung der Phasendiagramme ergaben, wurde in diesen beiden Fällen nicht der gesamte Schnitt mit

Röntgenmethoden untersucht. Sie dienten hier der Überprüfung und Identifizierung der intermediären Phasen sowie dem Nachweis bereits mit DTA - Methoden festgestellter oder in der Literatur berichteter Umwandlungen dieser intermediären Phasen. Diese Röntgenuntersuchungen wurden auf einer Simon - Guinier - Kamera (ENRAF NONIUS, FR 553, CuKα, Johannson-Monochromator) durchgeführt.

Diese von A. Simon (1971) entwickelte Röntgentechnik erlaubt es, Reaktionen in den Proben mit Röntgenbeugung zu untersuchen. Die Probe wird hierbei mit einem temperierbaren Gasstrom angeblasen und einem Temperatur - Zeit - Programm unterworfen. Das Röntgenbeugungsbild wird auf einem parallel zur Probe mit definierter Geschwindigkeit bewegtem Film aufgezeichnet. Bei der Auswertung können so Reaktionstemperaturen den beobachteten Änderungen im Pulverdiagramm zugeordnet werden. Die Belichtungsdauer des Films ergibt sich aus der Filmgeschwindigkeit und der gewählten Blendenöffnung. Da bei der Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kaltgasquelle Temperaturen von $-180^{\circ}C$ erreicht werden können, eignet sich diese Methode auch zur Untersuchung von bei Raumtemperaturen flüssigen Phasen. Die Proben können auf der Kamera abgeschreckt und zum Erstarren und Kristallisieren gebracht werden.

Die Schwierigkeiten bei dieser Aufnahmetechnik liegen besonders in der Gefahr des Vereisens der Probe und der unterschiedlichen Korngröße der abgeschreckten Proben, was zu Texturerscheinungen auf den Aufnahmen führt.

Zur Untersuchung wurden die gewählten Proben in Quarzkapillaren mit einem Durchmesser von 0,3 mm gebracht, zugeschmolzen, auf der Kamera montiert und einem Temperatur - Zeit - Programm unterworfen. Bei Raumtemperatur flüssige Phasen konnten besonders gut mittels einer Laborzentrifuge in die Kapillaren abgefüllt werden. In den Einfülltrichter der Kapillare werden einige Tropfen der Flüssigkeit gebracht und diese ca. 30 min bei mittlerer Drehzahl in der Zentrifuge belassen. Durch die Zentrifugalkraft wird die Flüssigkeit in die Spitze der Kapillare befördert.

Im System $SeBr_4$ - $TeBr_4$ wurden von allen mit DTA gemessenen Schnitten Pulveraufnahmen auf einer Doppelradius Debye Scherrer Kamera mit Kupferstrahlung hergestellt.

Von den bei Raumtemperatur kristallinen Phasen $SeCl_4$, α-$SeBr_4$ und β-$SeBr_4$ wurden mit fotographischen Einkristallmethoden (Drehkristall-, Weißenberg-, Buerger-Präzessionsaufnahmen) Gitterparameter, Lauegruppe und Raumgruppe bestimmt.

2.2 Ergebnisse und Diskussion

2.2.1 Das System Se - Cl

Im System Selen - Chlor wurde der Ausschnitt Se - $SeCl_4$ untersucht. Innerhalb der von Golubkova und Petrov (1976) angegebenen Fehlergrenzen ($\pm 2^{\circ}C$) konnten deren Ergebnisse bestätigt werden. Das Phasendiagramm ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Neben dem bei $306^{\circ}C$ (unter erhöhtem Druck) kongruent schmelzendem $SeCl_4$ tritt als weitere binäre Verbindung das bei $-48^{\circ}C$ peritektisch schmelzende SeCl auf. Das Eutektikum Se-SeCl liegt bei $-52^{\circ}C$ und 45 Atom-% Cl. Die von Golubkova et al. (1976a) berichtete Dimorphie des $SeCl_4$ wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

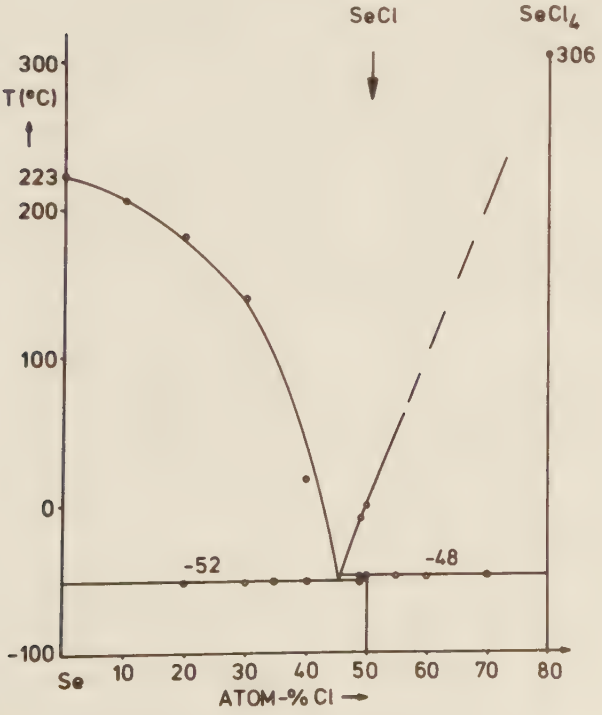

Abb. 2.3: Das Phasendiagramm Selen - Selentetrachlorid. Die eingezeichneten Kreise stellen DTA-Messpunkte dar. Der Liquidusverlauf SeCl-$SeCl_4$ konnte nicht sicher bestimmt werden.

2.2.2 Das System Se - Br

Das mit den im experimentellen Teil beschriebenen Methoden aufgestellte Phasendiagramm Se - Br ist in Abbildung 2.4 gezeigt.

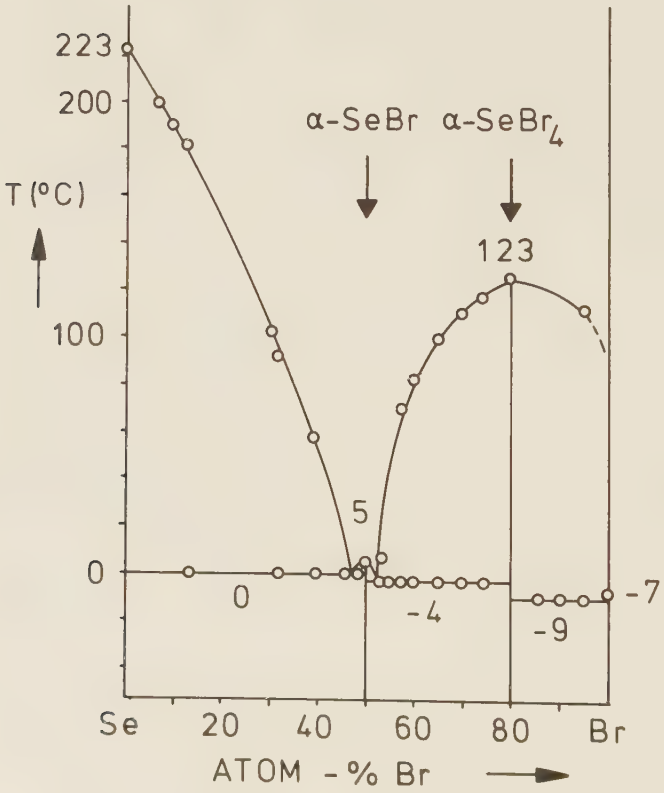

Abb. 2.4: Das Phasendiagramm Selen - Brom
Die Kreise stellen DTA - Messpunkte dar. Simon-Guinier Aufnahmen folgender Proben wurden gemacht: α-, ß-$SeBr_4$, 48 Atm-% Se + 52 Atm-% Br, 52 Atm-% Se + 48 Atm-% Br.

In diesem System treten die beiden intermediären kongruent schmelzenden Phasen SeBr und $SeBr_4$ auf. Der Schmelzpunkt des SeBr wurde im Gegensatz zu Golubkova et al. (1975), die ein inkongruentes Schmelzen bei $0^{\circ}C$ fanden, mit $+5^{\circ}C$ sowohl bei DTA - Messungen als auch mit der Simon - Guinier Technik gefunden (Abb. 2.5a und b; Abb. 2.6).

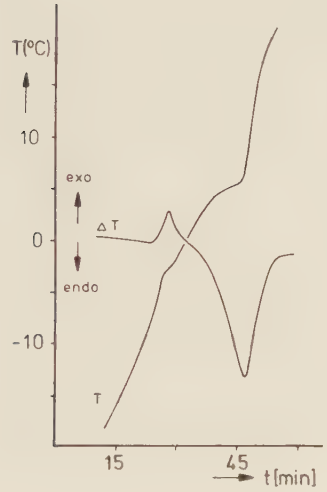

Abb. 2.5a: DTA-Kurve einer ß-SeBr - Probe. Dem endothermen Schmelzen bei $+5^{\circ}C$ geht die exotherme Umwandlung ß ⟶ α voran.

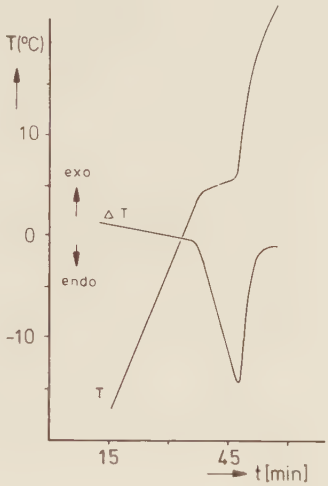

Abb. 2.5b: DTA-Kurve einer α-SeBr - Probe. Es tritt keine Umwandlung auf. Heizrate wie in 2.4a: $1^{\circ}C/min$

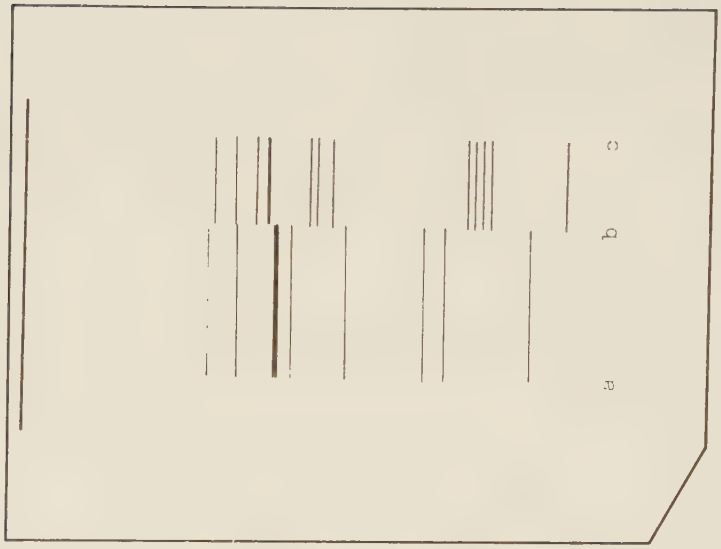

Abb. 2.6: Simon-Guinier Aufnahme (schematisierte Zeichnung) einer auf -100°C abgeschreckten SeBr-Probe, das Heizprogramm lief von -100°C bis +20°C mit 3°C/h. a: ca. -80°C; Umwandlung der röntgenamorphen Phase in ß-SeBr. b: -16°C; Umwandlung ß-SeBr in -SeBr. c: +5°C; Schmelzpunkt des -SeBr.

$SeBr_4$ schmilzt, wie auch von Golubkova et al. (a.a.O.) berichtet, kongruent bei 123°C. Das Eutektikum Se - SeBr liegt bei 0°C und ca. 45 Atom-% Br, das Eutektikum SeBr - $SeBr_4$ bei -4°C und ca. 55 Atom-% Br, die Eutektikale $SeBr_4$ - Br_2 bei -9°C, während Golubkova et al. hierfür eine Eutektikale, die mit dem Brom-

schmelzpunkt zusammenfällt, fanden. Der Liquidusverlauf in diesem Bereich des Phasendiagramms konnte nicht sicher festgelegt werden, ebenso wurde das von obigen Autoren gefundene und als nicht erklärbar beschriebene Auftreten zweier koexistierender flüssiger Phasen in diesem Bereich nicht bestätigt.

Beide intermediären Selen/Brom - Verbindungen sind dimorph mit einer metastabilen ß-Phase und einer thermodynamisch stabilen und damit allein im Phasendiagramm auftretenden α-Phase. Die Transformation ist in beiden Fällen monotrop und verläuft nur in Richtung ß $\longrightarrow$ α **Für** beide Verbindungen wurde keine reproduzierbare Umwandlungstemperatur gefunden. Da bei Festkörpertransformationen Entropieänderungen sehr gering sind, und die Umwandlung ß $\longrightarrow$ α exotherm verläuft, ist die ß-Phase bei allen untersuchten Temperaturen energiereicher als die α-Phase und damit metastabil.

ß-SeBr konnte nicht reproduzierbar erhalten werden; es wandelt sich in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit in einer exothermen Reaktion (Abb. 2.5a) zwischen -30° und $0^{\circ}C$ in die thermodynamisch stabile Phase α-SeBr um. Mit Röntgenmethoden konnten ebenfalls beide SeBr-Modifikationen identifiziert werden, Abbildung 2.6 zeigt die Simon-Guinier Aufnahme einer auf $-100^{\circ}C$ abgeschreckten SeBr-Probe, die einem Temperaturprogramm

von -100° bis +20°C mit einer Heizrate von 3°C/h unterworfen wurde. Nach dem Abschrecken liegt zunächst eine röntgenamorphe Phase vor, die sich bei etwa -80° bis -70°C in kristallines SeBr, auf dieser Aufnahme ß-SeBr, umwandelt. Die Transformation ß ⟶ α erscheint bei ca. -16°C, der Schmelzpunkt α-SeBr bei +5°C. Eine Transformation α ⟶ ß beim Abkühlen von α-SeBr wurde nicht beobachtet, ebenso nicht ein dem TeI analoges Verhalten, bei dem metastabiles ß-TeI bevorzugt bei Chalkogenüberschuß entsteht (Kniep et al. 1974)

Die Pulverdiagramme beider SeBr - Phasen, die im wesentlichen mit denen von Golubkova et al. (1976b) übereinstimmen, zeigen eine gewisse Ähnlichkeit zu denen des triklinen α-TeI und monoklinen ß-TeI (Kniep und Katryniok 1977) (Abb. 2.7).

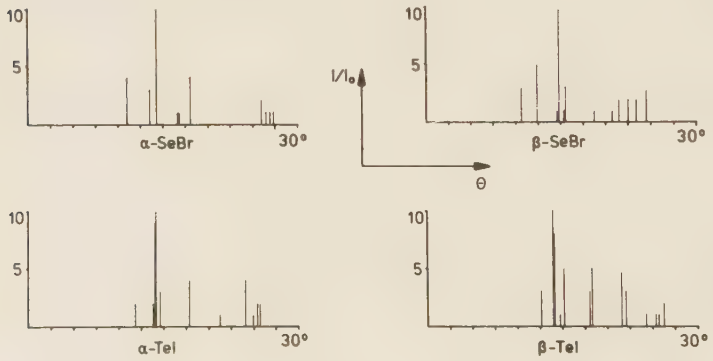

Abb. 2.7: Röntgenpulverdiagramme von α-SeBr und ß-SeBr bzw. α-TeI und ß-TeI

Es wurde daher der Versuch unternommen, beide SeBr-Diagramme in Analogie zu den entsprechenden TeI-Phasen zu indizieren. Mit derartig indizierten Reflexen wurden über eine Ausgleichsrechnung vorläufige Gitterparameter berechnet, die in Tabelle 2.1 denen der TeI-Phasen gegenübergestellt sind; in Tabelle 2.2 sind die hierfür verwendeten Reflexe mit Indizes, beobachteten und berechneten d-Werten aufgeführt. Da sich nicht alle Reflexe zweifelsfrei übertragen ließen, ist die Überbestimmung bei dieser Rechnung gering. Da bei triklinen Strukturen eine Isotypie aus dem Strichdiagramm nicht immer sauber abzuleiten ist, soll eine Strukturbestimmung an Einkristallen durchgeführt werden.

TABELLE 2.1

Gitterparameter von: α-TeI, α-SeBr, ß-TeI, ß-SeBr

α-TeI		α-SeBr (-10°C)	
a =	9,958(3) Å	a =	9.64(6) Å
b =	7,992(2)	b =	7,84(4)
c =	8,212(4)	c =	8,28(4)
α =	104,37(1)°	α =	102,8(4)°
ß =	90,13(4)	ß =	91,4(3)
γ =	102,89(7)	γ =	102,3(1)

ß-TeI		ß-SeBr (-20°C)	
a =	15,383(2) Å	a =	15.66(9) Å
b =	4,182(2)	b =	4,25(1)
c =	11,999(2)	c =	11,96(7)
ß =	128,09(1)°	ß =	129,9(3)°

TABELLE 2.2

Zur Gitterkonstantenberechnung verwendete Reflexe von α-SeBr und ß-SeBr

α-SeBr					ß-SeBr				
h	k	l	d_{obs} [Å]	d_{calc}	h	k	l	d_{obs} [Å]	d_{calc}
0	0	2	4,0240	4,0262	0	0	2	4,6704	4,5892
3	1	0	2,6933	2,6799	1	1	0	4,0602	4,0098
3	1	-1	2,6635	2,6633	4	0	-3	3,5701	3,5774
3	3	0	1,7623	1,7628	3	1	-2	3,2500	3,2388
5	1	0	1,7308	1,7319	0	0	3	3,0499	3,0598
3	-2	4	1,7051	1,7051	4	0	0	3,0200	3,0051
3	-4	-1	1,6815	1,6814	3	1	0	2,8899	2,9165

$SeBr_4$ ist ebenso wie das Monobromid dimorph und bildet rot-orangefarbenes ß-$SeBr_4$ und metallisch schwarz glänzendes α-$SeBr_4$, wobei letzteres die thermodynamisch stabile Phase ist und im Phasendiagramm erscheint. Bei der Präparation (Kap. 2.1.1.2) entsteht gemäß der Ostwaldschen Stufenregel zunächst metastabiles orangerotes ß-$SeBr_4$, das sich, beschleunigt durch Tempern oberhalb Raumtemperatur, in α-$SeBr_4$ umwandelt, wobei die Transformation über die Gasphase verläuft. Die ß→α Umwandlung kann durch Temperaturerniedrigung unterhalb 0°C oder durch Aufbewahren des Präparates unter einem geringen Bromdampfdruck unterbunden werden. Hierbei wird gemäß dem Prinzip von Le Chatelier die Phase mit der größeren Dichte (D_x ß-$SeBr_4$: 4,37 gcm^{-3}; D_x α-$SeBr_4$: 3,87 gcm^{-3}) stabilisiert. Die Tranformation ß→α ist

beim Selentetrabromid ebenso wie beim Monobromid monotrop, d.h. unter Gleichgewichtsbedingungen findet eine Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ nicht statt. Interessanterweise läßt sich eine Transformation $\alpha \rightarrow \beta$-$SeBr_4$ durch Bestrahlung mit schwachem UV-Licht erreichen, wenn beide Phasen nebeneinander vorliegen, während die umgekehrte Transformation durch Licht oder UV-Strahlung nicht beeinflußt wird.

Einkristalle beider Selentetrabromidmodifikationen können durch Gasphasentransport dargestellt werden, wobei Kristalle mit einem Durchmesser bis zu 3 mm entstehen. Dieser Transport läßt sich durch folgende Reaktion beschreiben:

$$SeBr_4\ (f) \rightleftharpoons SeBr_2\ (g) + Br_2\ (g)$$

Untersuchungen von Yost und Hatcher (1931) und Golubkova et al. (1976b) zeigten, daß $SeBr_4$ in der Gasphase nicht existiert, sondern sich nach folgenden Reaktionen zersetzt:

$$SeBr_4\ (fl) \xrightarrow{T\ 250^\circ} SeBr_2\ (g) + Br_2\ (g) \quad \text{(Yost, Hatcher)}$$

$$2\ SeBr_4\ (f) \xrightarrow{T\ 70^\circ} Se_2Br_2\ (fl) + 3\ Br_2\ (g) \quad \text{(Golubkova et al.)}$$

$$Se_2Br_2\ (fl) \xrightarrow{T\ 165^\circ} SeBr_2\ (g) + Se\ (f)$$

Bei diesen auf Dampfdruckmessungen basierenden Untersuchungen konnte in keinem Fall Selentetrabromid in der Gasphase nachgewiesen werden, sondern als binäre Ver-

bindung nur das lediglich in der Gasphase existierende $SeBr_2$. Dies bestätigte auch die Messung eines Massenspektrums des $SeBr_4$ (Kniep; persönl. Mitteilung), in dem in der Gasphase ausschließlich $SeBr_2$ und Br_2 nachgewiesen wurden. Selendibromid kann damit ebenso wie die Tellurdihalogenide TeX_2 (X=Cl, Br, I) (Christensen, Alstad 1973; Kniep et al. 1974; Oppermann et al. 1974) in kondensiertem Zustand nicht isoliert werden.

Als Ausgangsmaterial für den chemischen Transport wird polykristallines Selentetrabromid eingesetzt. Bei Verwendung von reinem $SeBr_4$ entstehen α- und ß-$SeBr_4$ nebeneinander, geringer Bromüberschuß führt zur ausschließlichen Bildung von ß-$SeBr_4$ in Form vielflächiger fast durchscheinender Kristalle, bei einem geringen Selenüberschuß entsteht nur α-$SeBr_4$ in Form ditrigonaler Plättchen oder abgestumpfter Pyramiden. In Abbildung 2.8 sind durch Gasphasentransport dargestellte Kristalle beider Modifikationen gezeigt. Folgende experimentelle Daten für den Transport erwiesen sich als günstig:

Ampullen- Ø	Länge (mm)	T_1(°C)	T_2(°C)	Ofen- neigung	Ausgangs- menge
16	200	70-110	30-60	30-45°	ca. 1 cm^3

Das Ausgangsmaterial befindet sich dabei am heißeren Ende (T_1) der Ampulle.

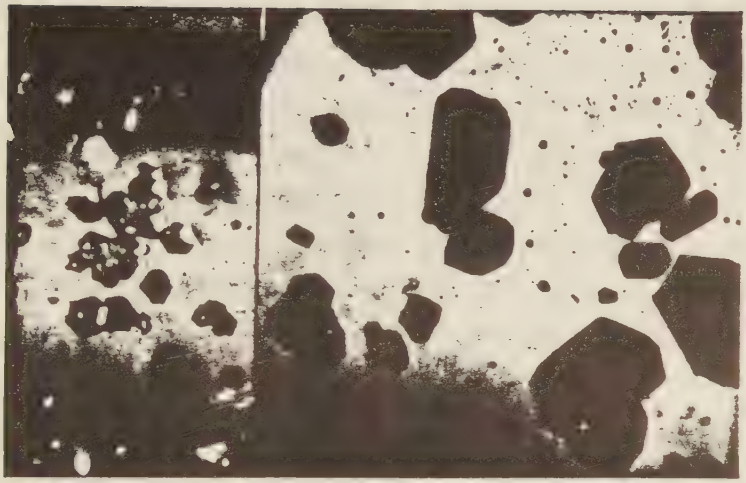

Abb. 2.8: Durch Gasphasentransport dargestellte Kristalle von α-$SeBr_4$ (links) und ß-$SeBr_4$ (rechts). Der Transport erfolgte mit einem Temperaturgradienten von 75°C auf 45°C über einen Zeitraum von 4 Tagen.

α-$SeBr_4$ kristallisiert trigonal in der Raumgruppe P31c, die Struktur wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse (Kapitel 3.2) bestimmt. ß-$SeBr_4$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c und erwies sich damit und durch ähnliche Gitterkonstanten (a= 17,02; b= 10,39; c= 15,49 Å; ß= 117°) als isotyp zum $TeCl_4$ und $TeBr_4$ (Buss, Krebs 1971; Shoemaker, Abrahams 1965) und zum $SeCl_4$ (diese Arbeit; Kapitel 3.1). Gitterkonstanten des ß-$SeBr_4$ wurden ebenso wie Laue- und Raumgruppe aus Filmaufnahmen bestimmt.

2.2.3 Das System $SeBr_4$ - $TeBr_4$

Die Untersuchung des Schnittes $SeBr_4$ - $TeBr_4$ stellte sich während der laufenden Arbeiten als ein interessantes Randproblem heraus; einmal im Hinblick auf eine geplante Untersuchung des ternären Systems Se - Te - Br, zum anderen, um weitere Hinweise auf das Phasenverhalten des $SeBr_4$ zu erhalten, da sich die Einkristallstrukturanalyse des α-$SeBr_4$ schwierig gestaltete.

Das mit DTA - und Röntgenpulvermethoden aufgestellte Phasendiagramm $SeBr_4$ - $TeBr_4$ ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Das in Bezug auf das ternäre System Se - Te - Br quasibinäre Phasendiagramm ist einfach eutektisch mit Mischkristallbildung bei höheren Temperaturen und steigenden Tellurgehalten. Bei niederen Temperaturen tritt eine breite Mischungslücke auf. Das Eutektikum liegt bei ca. 18 Mol-% $TeBr_4$ und 121°C. Eine neue Phase $Se_xTe_{1-x}Br_4$ tritt nicht auf.

Dieses Ergebnis befindet sich in guter Übereinstimmung mit den Kristallstrukturen, wonach die thermodynamisch stabilen Phasen beider Tetrabromide nicht isotyp sind. In beiden Strukturen tritt aber das gleiche Bauelement, ein tetrameres Cubanmolekül A_4X_{16} (A= Se, Te; X= Br) auf, so daß mit steigenden Temperaturen eine begrenzte Mischkristallbildung möglich sein sollte.

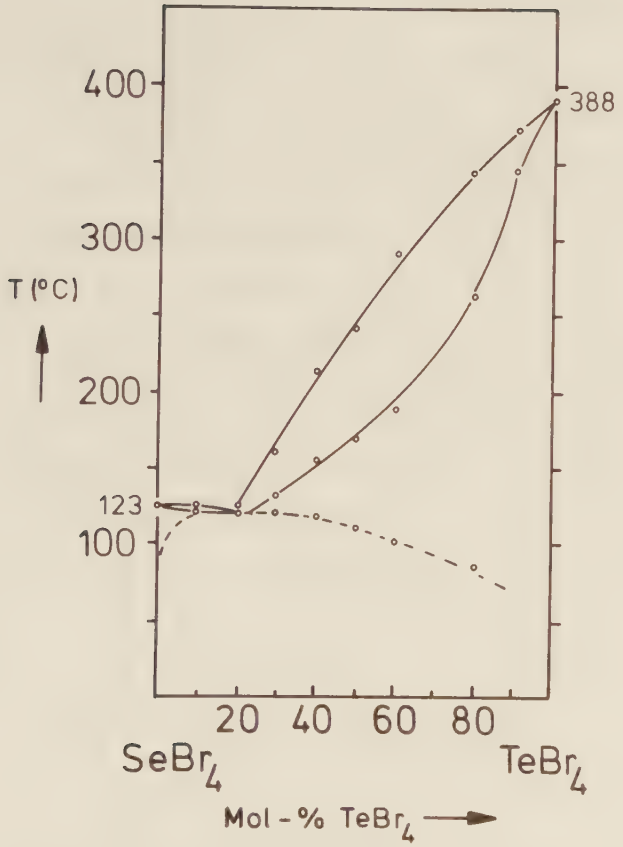

Abb. 2.9: Das Phasendiagramm $SeBr_4$ - $TeBr_4$. Die eingetragenen Kreise stellen DTA-Meßpunkte dar; von diesen Schnitten wurden auch Röntgenpulveraufnahmen hergestellt.

3. KRISTALLSTRUKTUREN

3.1 Selentetrachlorid

$SeCl_4$ ist nach Shoemaker und Abrahams (1965) isotyp mit $TeCl_4$, dessen Kristallstruktur durch Buss und Krebs (1971) vollständig bestimmt wurde. Zum $TeCl_4$-Typ gehören nach Shoemaker und Abrahams (1965) weiter das $TeBr_4$ und als ein bereits abgehandeltes Ergebnis dieser Arbeit (Kapitel 2.2.2) das ß-$SeBr_4$.

Die in dieser Arbeit neu bestimmten kristallographischen Daten des $SeCl_4$ (Tabelle 3.1) bestätigten die genannte Isotypie. Es wurde auch die für diesen Strukturtyp von Buss und Krebs (1971) beobachtete Verzwilligung auf (100) gefunden. Trotzdem erschien die vollständige Strukturbestimmung eines zweiten Vertreters dieses Strukturtyps lohnend.

3.1.1 Kristallzucht und Präparation

Kristalle von Selentetrachlorid konnten durch Gasphasentransport mit einem Temperaturgradienten von 140°C auf 80°C in geneigten Glasampullen aus mikrokristallinem $SeCl_4$ erhalten werden. Dabei bilden sich kleine durchscheinende schwach gelbe Kristalle von vielflächigem Habitus. Die Kristalle sind fast glasartig spröde; ihr Dampfdruck ist im Gegensatz zum Selentetrabromid so gering, daß auch bei längerem un-

verschlossenem Aufbewahren unter Schutzgas keine Zersetzung auftritt. Für die Messungen wurde ein Kristall mit den Dimensionen 0,25 x 0,2 x 0,2 mm in eine Glaskapillare eingeschmolzen.

3.1.2 Gitterkonstanten, Raumgruppe, Verzwilligung

Weißenberg- und Buerger - Präzessionsaufnahmen zeigten die schon von Shoemaker und Abrahams (1965) berichteten Gitterparameter, endgültige Gitterkonstanten wurden aus zehn diffraktometrisch vermessenen Reflexen im Bereich $10^{\circ} < 2\,\theta > 46^{\circ}$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt, sie sind zusammen mit weiteren kristallographischen Daten in Tabelle 3.1 aufgeführt.

TABELLE 3.1

Kristallographische Daten des $SeCl_4$

a = 16,562(9) Å	
b = 9,824(4)	ß = 116,99(3)°
c = 15,040(9)	V = 2180(1) Å^3

Formelgewicht: 220,772

d_x = 2,69 gcm^{-3} Z = 16

Lauegruppe: 2/m Raumgruppe: C 2/c

Linearer Absorptionskoeffizient μ_{Mo-K} : 91,6 cm^{-1}

$2\,\theta_{max} = 55,0^{\circ}$

Ein genauer Vergleich mit dem von Buss und Krebs (1971) am $TeCl_4$ gefundenen Zwilligsgesetz ergab, daß beim $SeCl_4$ die gleiche Art der Verzwilligung

auftritt, d. h. die Kristalle sind nach (100) verzwillingt. Durch diese Art der Verzwilligung und die besondere Metrik der Elementarzelle können drei Arten von Reflexen unterschieden werden (die beiden Zwillingspartner werden im folgenden als Kristall A und Kristall B bezeichnet):

1. Reflexe mit l = 2n + 1 des Kristalls A
2. Reflexe mit l = 2n + 1 des Kristalls B
3. Reflexe mit l = 2n, wobei ein Reflex h,k,l (A) mit einem Reflex -h-l,k,l (B) überlappt.

3.1.3 Datensammlung und Reduzierung des Zwillingsdatensatzes auf ein Kristallindividuum

Auf Grund der besonderen Art der Verzwilligung war es möglich, überlappende und nicht überlappende Reflexe eines jeden Zwillingspartners zu sammeln und die Intensitäten der überlappenden Reflexe auf ein Kristallindividuum zu reduzieren. Für beide Zwillingspartner wurde je ein Datensatz h,k,l nur mit h = 2n + 1 auf einem computergesteuerten Vierkreisdiffraktometer (SYNTEX - $P2_1$) nach der ω - scan - Methode bis $2\Theta = 55^{\circ}$ gesammelt, in der Indizierung des Kristalls A ein weiterer Datensatz h,k,l nur mit h = 2n (aus messtechnischen Gründen wurde auf die Raumgruppe A 2/a umgestellt, diese Umstellung wurde während der Datenreduktion wieder rückgängig gemacht). Aus den beiden

Datensätzen mit h = 2n + 1 wurde das Intensitätsverhältnis K von Kristall A zu Kristall B berechnet. Dabei wurde die Quadratsumme der relativen Abweichungen

$$M(K) = \sum_{hkl}((I^B - K \cdot I^A)/I^B)^2$$

zu einem Minimum gemacht, so daß man für K den Ausdruck

$$K = \frac{\sum_{hkl}(I^A/I^B)}{\sum_{hkl}(I^A/I^B)^2}$$

erhält. Das Intensitätsverhältnis K wurde zu 0,199 berechnet; für diese Faktorbestimmung wurden nur solche Reflexe verwendet, bei denen das Verhältnis I/σ_I ähnlich groß war.

Nach der hier vorliegenden Art der Verzwilligung sind die Indizes der überlappenden Reflexe (l = 2n) durch die Matrix: -1 0 -1/0 1 0/0 0 1 aus der Aufstellung Kristall A in die Aufstellung Kristall B zu transformieren; bzw. gilt wegen des h - l - Vertausches die Matrix: 1 0 0/0 1 0/-1 0 -1. Die gemessene Intensität I_{hkl} eines überlappenden Reflexes (also mit h = 2n und indiziert in der Aufstellung A) setzt sich daher zusammen aus

$$I_{hkl} = I'^{(A)}_{hkl} + I'^{(B)}_{h,k,-h-l}$$

Des weiteren steht aus der Messung der Reflex $I^{h = 2n}_{h,k,-h-l}$ zur Verfügung, der sich zusammensetzt aus

$$I_{h,k,-h-l} = I'^{(A)}_{h,k,-h-l} + I'^{(B)}_{hkl}$$

Mit $I'^{(B)}_{hkl} = K \cdot I'^{(A)}_{hkl}$ und $I'^{(B)}_{h,k,-h-l} = K \cdot I'^{(A)}_{h,k,-h-l}$

und durch Umformung erhält man die getrennte Intensität für den Kristall A nach:

$$I'^{(A)}_{hkl} = \frac{K \cdot I_{h,k,-h-l} - I_{hkl}}{K^2 - 1}$$

Entsprechend den Gesetzmäßigkeiten der Fehlerfortpflanzung wurden auch die Standardabweichungen neu zugeteilt.

Mittels dieser Formeln wurden I' und σ'_I aus den Intensitäten der Reflexe mit h = 2n in einem selbstgeschriebenen Programm auf das Kristallindividuum A reduziert. Aus rechentechnischen Gründen war hierbei eine Beschränkung der Reflexzahl notwendig; als Kriterium zur Beschränkung wurde das Verhältnis I/σ_I gewählt, so daß nur mit Reflexen mit $I > 2{,}1\sigma_I$ weitergerechnet wurde. Insgesamt ergaben sich so 1459 nur dem Kristall A zuzurechnende Intensitäten mit ihren Standardabweichungen. Der intermediär vorgenommene h - l - Vertausch (A 2/a) wurde abschließend wieder rückgängig (C 2/c) gemacht.

3.1.4 Datenreduktion und Strukturanalyse

Die weitere Datenreduktion wurde in der üblichen Weise durchgeführt. Die Phasierung wurde ausgehend von den Atomlagen der $TeCl_4$ - Struktur (Buss, Krebs 1971)

vorgenommen. Die Übertragung der Lageparameter erwies sich durch einen Anfangs - R - Wert von 0,167 als gerechtfertigt.

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren und anomaler Dispersion für die Selenatome ergab einen R - Wert von R = 0,059 für alle beobachteten Reflexe, wobei folgendes Bewichtungsschema verwendet wurde:

$$1/w_{(hkl)} = \sigma^2_{F(hkl)} + \left[0{,}03 \cdot F(hkl)\right]^2$$

Der R - Wert (Zuverlässigkeitsfaktor) ist dabei definiert als:

$$R = \sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right| / \sum_{hkl} |F_o|$$

Die endgültigen Lageparameter sind in Tabelle 3.2, die anisotropen Temperaturfaktoren in Tabelle 3.3 aufgeführt.

TABELLE 3.2

Lageparameter x,y,z des Selentetrachlorid, bezogen auf die Achsenlängen a, b und c.

	x	y	z
Se (1)	0,35973(10)	0,52750(15)	0,18238(12)
Se (2)	0,49710(67	0,23303(10)	0,11049(7)
Cl (1)	0,26079(34)	0,52351(43)	0,02513(41)
Cl (2)	0,26326(36)	0,51521(39)	0,24212(47)
Cl (3)	0,37109(34)	0,75134(50)	0,19048(40)
Cl (4)	0,36921(24)	0,24791(45)	0,18525(27)
Cl (5)	0,49922(35)	0,51385(27)	0,12697(38)
Cl (6)	0,49844(48)	0,01212(28)	0,12410(48)
Cl (7)	0,60406(24)	0,24551(43)	0,06644(25)
Cl (8)	0,38588(25)	0,24458(44)	-0,03820(24)

TABELLE 3.3

Thermische Parameter ($Å^2$) des Selentetrachlorid. Die anisotropen B_{ij} sind definiert für $\exp(-1/4(B_{11}\cdot h^2\cdot a^{*2} + \cdots + 2\,B_{12}\cdot h\cdot k\cdot a^*\cdot b^* + \cdots))$ als Temperaturfaktoren. Die Standardabweichung liegt für alle Werte zwischen 0,03 und 0,2.

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Se (1)	1,66	2,46	2,20	0,35	0,46	0,41
Se (2)	2,14	2,11	1,82	0,05	0,59	-0,05
Cl (1)	2,28	5,40	2,51	0,28	0,07	0,59
Cl (2)	2,54	5,83	3,92	1,02	1,84	0,97
Cl (3)	4,54	2,24	5,56	0,70	2,21	0,34
Cl (4)	2,13	2,79	2,56	-0,50	0,92	0,02
Cl (5)	2,02	2,60	2,09	0,0	0,74	0,25
Cl (6)	4,85	2,20	3,52	0,03	1,98	-0,26
Cl (7)	2,75	3,90	3,15	0,55	1,76	0,25
Cl (8)	2,93	4,08	1,96	-0,31	0,09	-0,17

3.1.5 Strukturbeschreibung

Selentetrachlorid ist isotyp zum Tellurtetrachlorid (Buss, Krebs 1971). Es besteht aus isolierten Se_4Cl_{16}-Moleküleinheiten, die eine cubanähnliche Struktur aufweisen, wie Abbildung 3.1 zeigt. Die Bindungslängen gehen ebenfalls aus dieser Abbildung hervor, sie sind, wie es auf Grund des kleineren kovalenten Radius des Chlors gegenüber Brom zu erwarten ist, kürzer als die vergleichbaren Selen - Brom - Abstände (Kapitel 3.2.4; Tabelle 3.4). Die Bindungswinkel sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Die Symmetrie der Cubanmoleküle ist in diesem Strukturtyp von $\bar{4}3m$ des idealen Cubans auf 2 erniedrigt,

TABELLE 3.4

Vergleich der Bindungslängen im $SeCl_4$, α-$SeBr_4$, $TeCl_4$, es sind jeweils die Mittelwerte aufgeführt. Die Werte für das $TeCl_4$ sind der Arbeit von Buss und Krebs (1971) entnommen.

	terminal	verbrückend	Differenz term.-verbrück.
Se - Cl	2,175 Å	2,792	0,6
Se - Br	2,36	2,98	0,6
Te - Cl	2,311	2,929	0,6

TABELLE 3.5

Bindungswinkel in ° im $SeCl_4$. Die Standardabweichungen liegen bei allen Winkeln zwischen 0,1 und 0,2° Die mit einem Index versehenen Atomlagen werden durch die Symmetrieoperation -x; -y; -1/2-z erzeugt.

Cl(4)-Se(1)-Cl(5)	84,7	Cl(4)-Se(2)-Cl(5)	83,9
Cl(4)-Se(1)-Cl(5')	85,4	Cl(4')-Se(2)-Cl(5)	83,2
Cl(5)-Se(1)-Cl(5')	83,3	Cl(4)-Se(2)-Cl(4')	85,7
Se(1)-Cl(4)-Se(2)	95,4	Se(1)-Cl(5)-Se(2)	95,5
Se(1)-Cl(4)-Se(2')	94,5	Se(1)-Cl(5)-Se(1')	96,5
Se(2)-Cl(4)-Se(2')	94,0	Se(1')-Cl(5)-Se(2)	96,4
Cl(1)-Se(1)-Cl(2)	96,7	Cl(6)-S3(2)-Cl(7)	96,4
Cl(1)-Se(1)-Cl(3)	94,7	Cl(6)-Se(2)-Cl(8)	96,7
Cl(1)-Se(1)-Cl(4)	90,5	Cl(6)-Se(2)-Cl(4)	89,5
Cl(1)-Se(1)-Cl(5)	89,5	Cl(6)-Se(2)-Cl(4')	88,9
Cl(1)-Se(1)-Cl(5')	172,0	Cl(6)-Se(2)-Cl(5)	170,0
Cl(2)-Se(1)-Cl(3)	95,4	Cl(7)-Se(2)-Cl(8)	96,5
Cl(2)-Se(1)-Cl(4)	89,2	Cl(7)-Se(2)-Cl(4')	89,1
Cl(2)-Se(1)-Cl(5)	171,3	Cl(7)-Se(2)-Cl(4)	172,0
Cl(2)-Se(1)-Cl(5')	90,1	Cl(7)-Se(2)-Cl(5)	89,6
Cl(3)-Se(1)-Cl(4)	172,7	Cl(8)-Se(2)-Cl(4')	171,7
Cl(3)-Se(1)-Cl(5)	90,2	Cl(8)-Se(2)-Cl(4)	88,2
Cl(3)-Se(1)-Cl(5')	88,9	Cl(8)-Se(2)-Cl(5)	90,6

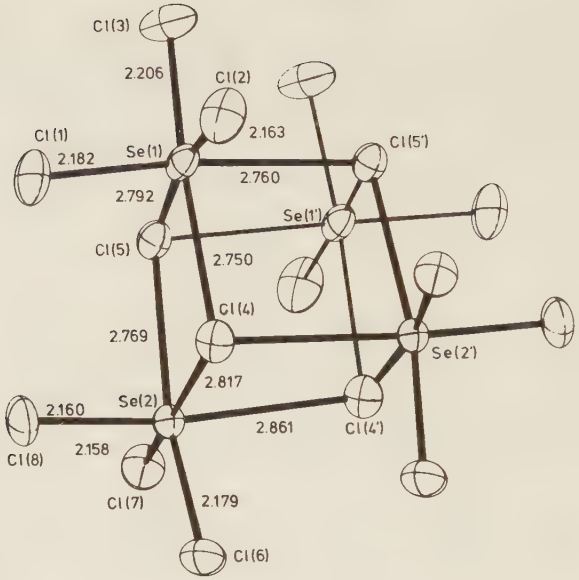

Abb. 3.1: Das Se_4Cl_{16} - Cubanmolekül der $SeCl_4$ - Struktur mit Atomnumerierung, wobei die durch die zweizählige Achse erzeugten Atome mit einem Index versehen sind. Die unabhängigen Bindungslängen sind in Å angegeben, die Standdardabweichungen liegen zwischen 0,003 Å und 0,007 Å. Der Mittelwert einer endständigen Se - Cl - Bindung beträgt 2,175 Å, der einer verbrückenden Bindung 2,792 Å.

Jedes Selenatom innerhalb des Cubans ist verzerrt oktaedrisch von drei terminalen und drei verbrückenden Chloratomen umgeben. Der innerhalb eines solchen Oktaeders mittlere Selen - Chlor - Abstand beträgt 2,48 Å, ähnlich groß sind auch die von Engel (1935) gefundenen Selen - Chlor - Abstände in den idealen Oktaedern der

der Alkali-Hexachloroselenate (NH_4-Salz: 2,38(8); Rb-Salz: 2,39(8); Cs-Salz: 2,41(8) Å.

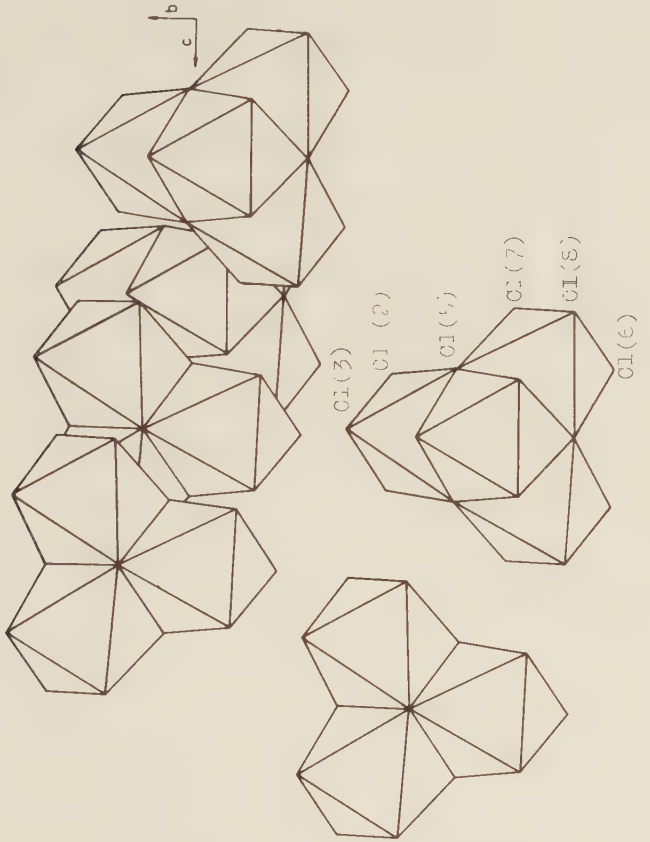

Abb. 3.2: Projektion der $SeCl_4$-Struktur mit Blickrichtung parallel a^* mit Darstellung der Cubanmoleküle als Polyeder. Der obere (linke) Teil der Abbildung zeigt die spezielle Überlagerung der Cubanmoleküle in dieser Blickrichtung; der untere (rechte) Teil die unterschiedliche Orientierung zweier symmetrieabhängiger Moleküle.

Die das Cubangerüst aufbauenden Selen- und Chlortetraeder sind auch innerhalb der Fehlergrenzen nicht mehr regelmäßig; das Selentetraeder ist dabei mit einer mittleren Kantenlänge von 4,13 Å signifikant größer als das Chlortetraeder mit einer mittleren Kantenlänge von 3,75 Å.

Betrachtet man lediglich die Abfolge der Chloratome in der $SeCl_4$-Struktur, so ergibt sich eine verzerrt kubisch dichte Packung (Buss, Krebs 1971; Abb. 3.2). Diese Packungsabfolge wurde bereits von Shoemaker und Abrahams (1965) gefolgert, die aus besonders starken Reflexen eine innenzentriert orthorombische Halogen - unterzelle ableiteten, in der die Chalkogenatome ein Viertel der Oktaederlücken besetzen. Im Gegensatz dazu tritt im α-$SeBr_4$ eine relativ lockere Packung der Halogenatome auf, diese Struktur wird in Kapitel 3.2 beschrieben.

3.2 α-Selentetrabromid

3.2.1 Kristallzucht und Kristallpräparation

Kristalle beider Selentetrabromidphasen, die auch zu Einkristalluntersuchungen geeignet sind, können durch Gasphasentransport in evakuierten Duranampullen (Kapitel 2.2.2) erhalten werden.

Um Fehler im Datensatz durch Absorption zu vermeiden, war das Ziel, einen möglichst kleinen Einkristall (0,1 x 0,1 x 0,1 mm) zur Datensammlung zu verwenden. Dieser Versuch scheiterte, da die optisch gut ausgebildeten Kristalle nur sehr schlechte Röntgenfilmaufnahmen lieferten und Probemessungen am Einkristalldiffraktometer nur einen geringen Prozentsatz signifikant beobachteter Reflexe zeigten. Ein brauchbarer Kristall mit den Abmessungen 0,4 x 0,25 x 0,1 mm konnte durch mehrwöchiges Tempern des Kristallmaterials bei 60°C in einem Thermostaten (Haake FK) und anschließendem Abkühlen mit 3°C/h erhalten werden. Für die Messung wurde der Einkristall unter Argon in eine Lindemannkapillare mit einem Durchmesser von 0,3 mm eingeschmolzen.

3.2.2 Gitterkonstanten und Raumgruppe

Vorläufige Gitterparameter, Lauegruppe, Auslöschungen und Raumgruppenauswahl wurden mit Weißenberg- (Kupferstrahlung, Ni - Filter) und Buerger-Präzessionsaufnahmen (Molybdänstrahlung, Zr - Filter) ermittelt. Die

endgültigen Gitterparameter, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert wurden, ergaben sich aus zehn hochindizierten Reflexen, deren genaue Winkellagen auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer vermessen wurden. Die Dichte wurde nach der Verdrängungsmethode mit der Inertflüssigkeit FC 43 (Gemisch von Perfluoralkanen; 3M-COMPANY; Siedebereich: 169 - 189°C, Dampfdruck (25°C): 0,4 mbar, Dichte (25°C): 1,88 gcm^{-3}) bestimmt. Das zur Bestimmung verwendete Kristallmaterial benetzte mit dieser Flüssigkeit sehr gut und zeigte auch nach längerem Kontakt keine chemische Veränderung, beispielsweise Bromabspaltung. Die kristallographischen Daten des α-$SeBr_4$ sowie einige Angaben zur Datensammlung sind in der Tabelle 3.6 zusammengefaßt.

TABELLE 3.6

Kristallographische Daten von α-$SeBr_4$

a= 10,200(7) Å c= 30,351(18) Å
V= 2735(5) $Å^3$ Formelgewicht: 398,60
d_m= 3,97 gcm^{-3} d_x= 3,87 gcm^{-3} Z= 16
Lauegruppe: $\bar{3}m$ Auslöschungen: h h l mit l= 2n + 1
Raumgruppe: P31c oder P$\bar{3}$1c; durch vollständige Strukturbestimmung: P31c
Linearer Absorptionskoeffizient μ_{Mo-K} : 305,1 cm^{-1}
$2\,\Theta_{max}$= 55,0°
Anzahl der gemessenen unabhängigen Reflexe: 2102
Beobachtete Reflexe ($I \geq 1{,}96\ _I$): 1033

3.2.3 Datensammlung und Datenreduktion; Strukturanalyse

Die Datensammlung wurde auf einem computergesteuerten Vierkreisdiffraktometer (SYNTEY $P2_1$) mit Mo-K_α - Strahlung (Graphitmonochromator in paralleler Anordnung) nach der ω - scan - Methode durchgeführt. Die scan - Breite betrug bei variabler Meßzeit 1° in 96 Einzelschritten. Zur Überprüfung der Orientierung und Stabilität des Kristalls wurden nach jeweils 100 Meßreflexen vier Kontrollreflexe vermessen, deren Nettointensität nicht signifikant variierte.

Bei der Datenreduktion, die wie alle weiteren Rechnungen mit dem Programmsystem E - XTL (SYNTEX) auf einem 32K - ECLIPSE - Rechner erfolgte und in der üblichen Weise durchgeführt wurde, wurden Reflexe, deren Nettointensitäten kleiner als 1,96 σ_I waren, als 'less than Reflexe' behandelt und in die nachfolgenden Rechnungen nicht mit einbezogen (Tabelle 3.6). Eine empirische Absorptionskorrektur nach der Ψ - scan - Methode, wofür zehn intensitätsstarke Reflexe im Bereich $5^\circ < 2\Theta > 45^\circ$ in 36 Einzelschritten vermessen wurden, erwies sich nach Abschluß der Strukturbestimmung als nicht verbessernd auf den Datensatz und wurde wieder verworfen.

Ein vorläufiger isotroper Temperaturfaktor B und Skalierungsfaktor K wurden dem Wilson - Plot (Wilson 1949) entnommen. Die E - Statistik erlaubte keine eindeutige

Entscheidung zugunsten einer der beiden zur Auswahl stehenden Raumgruppen P31c und $P\bar{3}1c$. Es wurde zunächst die azentrische Raumgruppe P31c angenommen; nach Abschluß der Strukturanalyse zeigte sich dann, daß diese Annahme richtig war und sich die Struktur nicht zentrosymmetrisch beschreiben läßt.

Das Phasenproblem wurde mit Direktmethoden (Programm MULTAN) gelöst. Dabei werden ausgehend von den normalisierten Strukturamplituden E nach Karle und Hauptmann (1956) für zwei Reflexe die Vorzeichen festgelegt (Startphasen). Mittels der Beziehung von Sayre (1952) läßt sich mit Hilfe dieser Starphasen das Vorzeichen eines dritten Reflexes festlegen nach:

$$E_{(h_1,k_1,l_1)} \sim E_{(h_2,k_2,l_2)}\, E_{(h_1-h_2,k_1-k_2,l_1-l_2)}$$

Zur Lösung wurden 151 Reflexe mit $E \geq 1{,}6$ an das Programm MULTAN übergeben. Es wurden 1847 Phasenbeziehungen ermittelt und 32 Lösungsvorschläge berechnet. Von einem guten Lösungsvorschlag (ABS - FOM 1,0594, RESID 23,23, COMBINED FOM 2,944) wurde eine E - Synthese berechnet. Dieser konnten mit Zuhilfenahme strukturchemischer Modelle alle Atomlagen der asymmetrischen Einheit entnommen werden, die sich in guter Übereinstimmung mit aus einer dreidimensionalen Pattersonfunktion gewonnenen generellen Packungsüberlegungen befanden.

In einer anschließenden Verfeinerung nach der Methode

der kleinsten Fehlerquadrate, bei der die Funktion M:

$$M = \sum_{hkl} w(hkl) \cdot (|F_o(hkl)| - 1/K \cdot |F_c(hkl)|)^2$$

zu einem Minimum gebracht wurde, wurden die endgültigen Lageparameter zusammen mit isotropen thermischen Parametern und Standardabweichungen bestimmt (Tab. 3.7).

TABELLE 3.7

Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren von α-$SeBr_4$ mit Standardabweichungen. G ist der Besetzungsfaktor; x, y, z sind die Lageparameter, bezogen auf die Achsenlängen a, b und c; B ist der thermische Parameter mit $\exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2)$ als Ausdruck für den Temperaturfaktor.

	G	x	y	z	B
Molekül 1					
Se (11)	1,0	0,359(1)	0,431(1)	0,1052(8)	1,0(2)
Se (12)	,33	0,333	0,667	0,2213(10)	1,0(4)
Br (11)	,33	0,333	0,667	0,05	1,7(4)
Br (12)	1,0	0,573(2)	0,482(2)	0,0584(9)	2,1(3)
Br (13)	1,0	0,180(2)	0,242(2)	0,0589(9)	2,6(3)
Br (14)	1,0	0,380(2)	0,265(2)	0,1527(9)	3,0(3)
Br (15)	1,0	0,130(1)	0,429(2)	0,1606(8)	1,6(2)
Br (16)	1,0	0,388(2)	0,500(2)	0,2617(9)	1,8(2)
Molekül 2					
Se (21)	1,0	0,045(1)	0,271(1)	0,4167(8)	0,7(2)
Se (22)	,33	0,0	0,0	0,2944(10)	0,4(3)
Br (21)	,33	0,0	0,0	0,4696(8)	1,0(4)
Br (22)	1,0	0,252(2)	0,417(2)	0,4621(9)	1,7(2)
Br (23)	1,0	-0,143(2)	0,289(2)	0,4579(9)	2,5(3)
Br (24)	1,0	0,093(1)	0,456(1)	0,3633(8)	1,2(2)
Br (25)	1,0	0,202(2)	0,033(2)	0,3600(9)	1,9(3)
Br (26)	1,0	-0,009(2)	0,189(2)	0,2531(9)	3,6(3)

Mit K als (ebenfalls variiertem) Skalierungsfaktor und einer Bewichtung mit:

$$1/w_{(hkl)} = \sigma^2_{F(hkl)} + [0{,}02 \cdot F(hkl)]^2$$

konvergierten die R - Werte bei $R_1 = 0{,}153$ und $R_2 = 0{,}168$ nur für beobachtete Reflexe bzw. 0,219 und 0,185 für alle Reflexe.

Die Einführung und Verfeinerung anisotroper Temperaturfaktoren ergab keine signifikante Verbesserung der Strukturbeschreibung. Eine abschließende Differenz - Fourier - Synthese zeigte zwei sich aus dem allgemeinen Untergrund abhebende Maxima (7 zu $\leq$ 3 Elektronen/$Å^3$ des Untergrunds) in nicht vollständig besetzten Bromschichten (siehe Strukturbeschreibung) auf speziellen Lagen der Raumgruppe. Ihre versuchsweise Einbeziehung als weitere Bromatome in eine Verfeinerung sowie F_o - Fourier - Synthese zeigte jedoch, ebenso wie strukturchemische Überlegungen, daß eine solche Behandlung nicht gerechtfertigt ist. Es liegt nahe, daß diese Maxima durch Stapelfehler in der Struktur bzw. Absorptionsfehler im Datensatz hervorgerufen werden.

Obwohl die numerische Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren zu wünschen übrig läßt, wird das Resultat als strukturchemisch sinnvoll und richtig betrachtet. Die nicht sehr gute Übereinstimmung beruht wohl zum einen auf Absorptionsfehlern

im Datensatz; dies wirkt sich besonders auf den R - Wert aus. Zum anderen nahm die Anzahl der beobachteten Reflexe mit steigendem sin Θ / λ fortlaufend ab, diese Reflexe hoher Ordnung wirken sich aber besonders stark auf die bestimmbare Genauigkeit der Atomlagen und der daraus gewonnenen Informationen wie Bindungslängen und -Winkel aus. Des weiteren müssen auch die in der Differenz - Fourier - Synthese angedeuteten Stapelfehler in der Struktur bei einer kritischen Betrachtung des Ergebnisses berücksichtigt werden.

3.2.4 Strukturbeschreibung und Diskusion

Die Kristallstruktur des schwarzen α-$SeBr_4$ besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen tetrameren cubanähnlichen Se_4Br_{16} - Molekülen, die jeweils auf dreizähligen Lagen der Raumgruppe (2b für das Molekül 1 und 2a für das Molekül 2) liegen. Beide Moleküle samt Bindungslängen sind in Abbildung 3.3 gezeigt, die Bindungswinkel sind in Tabelle 3.8 aufgeführt. Jedes Selenatom ist in diesem Cuban von drei terminalen Bromatomen mit einem mittleren Abstand von 2,36 Å und drei verbrückenden Bromatomen mit einem mittleren Abstand von 2,98 Å verzerrt oktaedrisch umgeben. Jedes Oktaeder ist über drei Kanten, die durch verbrückende Bromatome gebildet werden, mit drei weiteren Oktaedern zur Se_4Br_{16} - Einheit verknüpft.

TABELLE 3.8

Bindungswinkel in ^{o} im α-$SeBr_4$. Die Standardabweichungen für alle Winkel liegen zwischen 0,5 und 1,0^{o}. Mit einem Index versehene Atomlagen werden durch die Symmetrieoperationen 1-y; 1+x-y;z bzw. -x+y; 1-x;z für Molekül 1 und -y;x-y;z bzw. -x+y;-x;z für Molekül 2 erzeugt.

	Molekül 1 n=1	Molekül 2 n=2
Br (n1) - Se (n1) - Br (n2)	86,1	86,9
Br (n1) - Se (n1) - Br (n3)	89,0	91,8
Br (n1) - Se (n1) - Br (n5)	86,4	83,4
Br (n1) - Se (n1) - Br (n5')	83,8	84,9
Br (n2) - Se (n1) - Br (n3)	94,2	98,5
Br (n2) - Se (n1) - Br (n4)	96,8	97,8
Br (n2) - Se (n1) - Br (n5')	88,3	90,2
Br (n3) - Se (n1) - Br (n4)	95,2	98,8
Br (n3) - Se (n1) - Br (n5)	92,9	88,9
Br (n4) - Se (n1) - Br (n5)	90,2	90,4
Br (n4) - Se (n1) - Br (n5')	91,8	83,7
Br (n5) - Se (n1) - Br (n5')	83,7	81,9
Br (n1) - Se (n1) - Br (n4)	174,7	167,6
Br (n2) - Se (n1) - Br (n5)	169,6	168,0
Br (n3) - Se (n1) - Br (n5")	172,2	170,5
Br (n5) - Se (n2) - Br (n5')	84,5	80,8
Br (n5) - Se (n2) - Br (n6)	93,2	97,9
Br (n5) - Se (n2) - Br (n6")	86,2	87,2
Br (n6) - Se (n2) - Br (n6')	95,8	93,9
Br (n5) - Se (n2) - Br (n6')	170,6	168,1
Se (n1) - Br (n1) - Se (n1')	92,7	94,2
Se (n1) - Br (n5) - Se (n1")	96,8	96,6
Se (n1) - Br (n5) - Se (n2)	97,2	99,0
Se (n1")- Br (n5) - Se (n2)	94,0	97,1

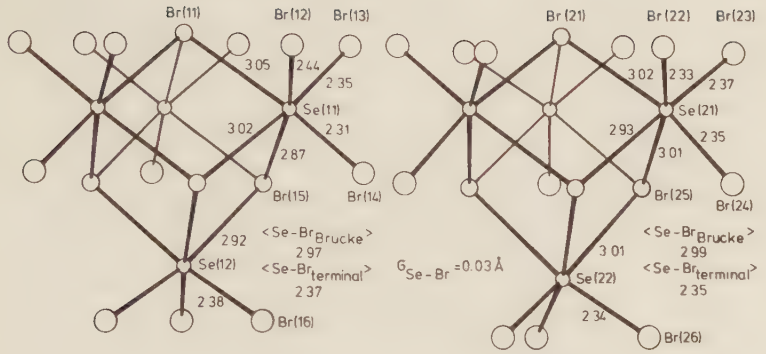

Abb. 3.3: Zwei kristallographisch unabhängige Moleküle von α-$SeBr_4$ mit Atomnumerierung und Bindungslängen in Å. Die Standardabweichung für alle Bindungen beträgt 0,03 Å. Die kristallographische dreizählige Achse für beide Moleküle liegt in der Papierebene und läuft durch Se (n2) - Br (n1).

Die kristallographische Symmetrie beider unabhängigen Se_4Br_{16} - Einheiten entspricht einer dreizähligen Achse parallel [001], die durch Se (n2) und Br (n1) führt (Abb. 3.3). Es tritt also ein Symmetrieabbau des idealen Cubans von $\bar{4}3m$ (T_d) auf 3 (C_3) im α-$SeBr_4$ auf.

Ein Se_4Br_4 - Cubangerüst läßt sich auch durch zwei sich durchdringende, aus Selen bzw. Brom aufgebaute Tetraeder beschreiben. Beide sind innerhalb der Fehlergrenzen regelmäßige Tetraeder, jedoch unterscheiden sich die Selentetraeder mit einer über beide Moleküle gemittelten Kantenlänge von 4,43 Å und die Bromtetraeder

mit einer mittleren Kantenlänge von 3,97 Å signifikant voneinander, was zu einer merklichen Verzerrung des Cubans führt.

Vergleichbare Bindungslängen und -Winkel in den beiden unabhängigen Molekülen sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich (Tabelle 3.8 und Abbildung 3.3). Der über alle Abstände gemittelte, einem regelmäßigem $SeBr_6^{2-}$ - Oktaeder entsprechende Se - Br-Abstand beträgt 2,62 Å, er entspricht damit innerhalb der Fehlergrenzen (3σ) dem von Hoard und Dickinson (1933) gefundenen Wert von 2,54 Å im K_2SeBr_6, in dem regelmässige $SeBr_6^{2-}$ - Oktaeder auftreten und die Halogenatome eine kubisch dichteste Packung bilden.

Innerhalb eines Cubanmoleküls besitzen die Bromatome eine kubisch dichteste Abfolge. Im α-$SeBr_4$ sind die Cubanmoleküle nun derart angeordnet, daß sich eine kubisch dichteste Packung nicht durch die gesamte Zelle fortsetzt, sondern ein neues Packungsmuster entsteht. In Abbildung 3.4 ist die Anordnung der Cubanmoleküle von z = 0 bis z = 0,5 mit Blickrichtung parallel c und im Vergleich dazu in Abbildung 3.5 die daraus abgeleiteten Lagen einer ideal dichtesten Packung mit ihrem Packungsmuster gezeigt. In Halogenschichten, die durch Bromatome von beiden unabhängigen Molekülen gebildet werden, dies ist in z ~ 0,25 und durch Gleit-

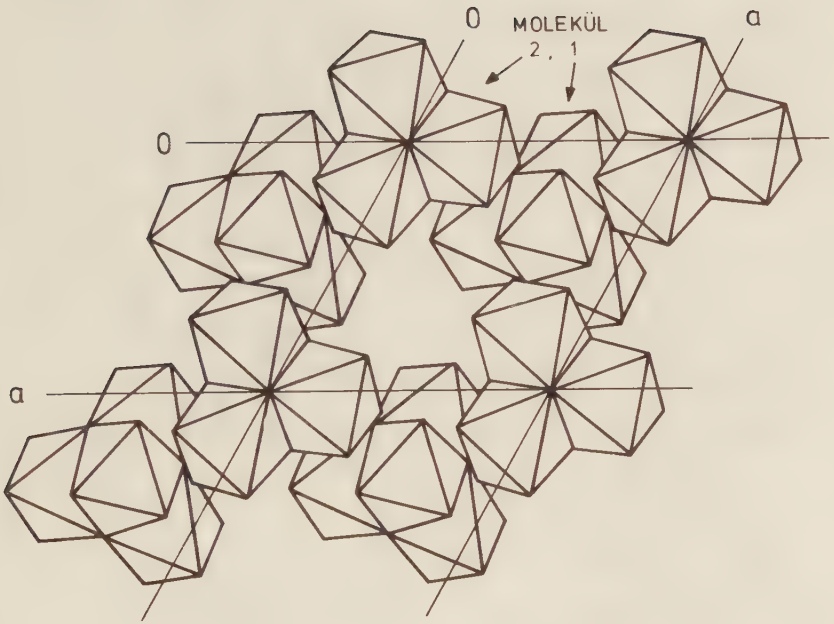

Abb. 3.4: Ausschnitt aus einer [001] - Projektion des α-$SeBr_4$ zwischen z = 0 und z = 0,5 in Polyederdarstellung. Aus dieser Abbildung leitet sich die idealisierte Darstellung des Packungsmusters der Bromatome in der Abbildung 3.5 ab.

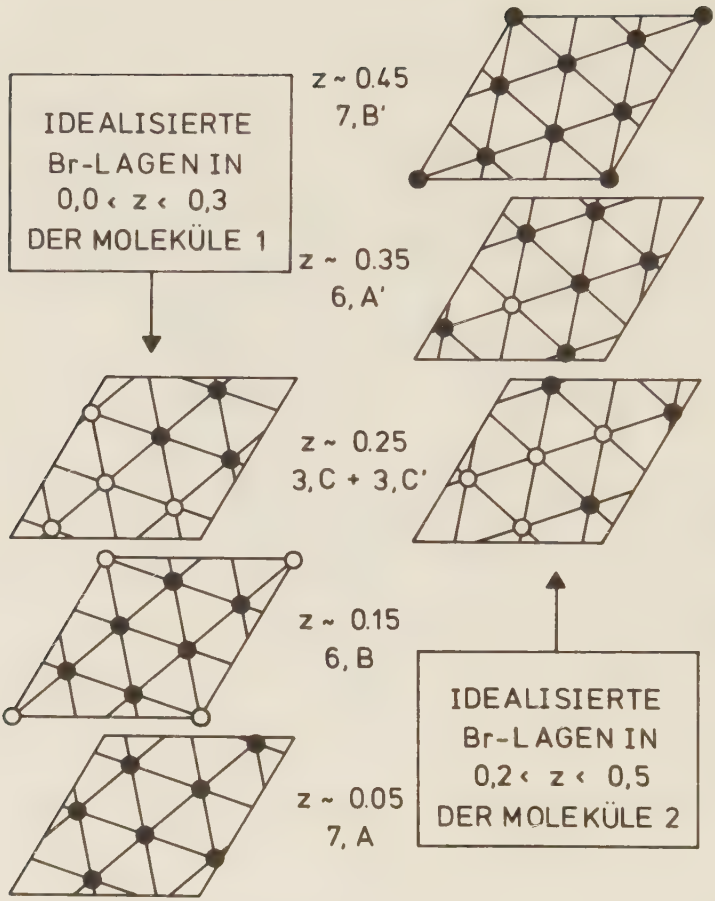

Abb. 3.5: Idealisierte Darstellung der Bromlagen von z = 0 bis z = 0,5 im α-$SeBr_4$ mit Angabe der Anzahl der Bromatome pro Schicht und der Schichtenabfolge. Bromlagen sind durch Kreise dargestellt, nur die ausgefüllten Kreise werden im α-$SeBr_4$ besetzt. Schichten mit einem Index (A',B',C') entstehen aus der ursprünglichen Lage durch Spiegelung bzw. Gleitspiegelung.

spiegelung in $z \sim 0{,}75$ der Fall, wird das kubische Pakkungsmuster unterbrochen. Eine weitere Unterbrechung dieses Musters tritt bei den Bromschichten in $z \sim 0{,}05$ und $z \sim 0{,}95$ (bzw. 0,45 und 0,55) auf, zwischen diesen Bromschichten liegen auch keine verbindenden Selenatome (Abbildung 3.6).

Wie die idealisierte Darstellung in Abbildung 3.4 zeigt (am besten für die Schicht in $z \sim 0{,}45$), sind die kürzesten interatomaren Vektoren in einer dichtgepackten Schicht gegen die kristallographischen Achsen a und b so verdreht, daß pro vollbesetzter Schicht gerade sieben Bromatome resultieren. Auf Grund der Stöchiometrie der Verbindung können aber nicht alle möglichen Bromlagen besetzt werden, sondern bei den insgesamt vorhandenen zehn Schichten pro Elementarzelle (Abbildung 3.6) nur 64/70 aller Lagen. Es werden nun gerade diejenigen Schichten vollständig besetzt, die auch im Cubanmolekül bereits sieben Bromatome in einer Packungsebene besitzen (Abbildung 3.6). Dies ergibt vier Schichten pro Zelle, während die übrigen sechs Schichten mit jeweils nur sechs Bromatomen unvollständig besetzt bleiben. Diese Leerstellen in den Bromschichten führen zu einer relativ lockeren Struktur, was sich auch in einem Dichtevergleich beider $SeBr_4$ - Phasen ausdrückt. α-$SeBr_4$ als thermodynamisch

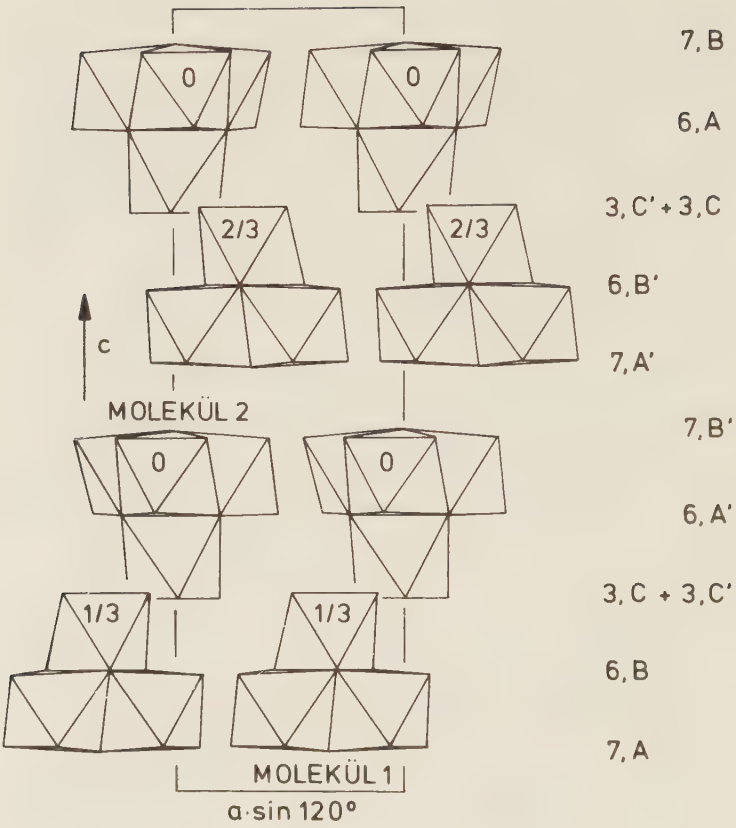

Abb. 3.6: [100] - Projektion der α-$SeBr_4$ - Struktur mit Angabe der Anzahl der Bromatome pro Bromschicht (siehe auch Abb. 3.4 und 3.5) und der Schichtenabfolge. Die Moleküle sind als Polyeder dargestellt, die Zahlen in den Molekülen geben deren Höhe x in Blickrichtung, bezogen auf das Molekülzentrum, an.

stabile Phase besitzt mit einer Dichte von 3,87 gcm^{-3} eine wesentlich geringere Dichte als die metastabile Phase ß-$SeBr_4$ mit 4,37 gcm^{-3}. ß-$SeBr_4$ kristallisiert im $TeCl_4$ - Strukturtyp und läßt sich daher mit einer verzerrten kubisch dichten Packung der Bromatome beschreiben (Buss und Krebs 1971; siehe auch Strukturbeschreibung des $SeCl_4$, diese Arbeit, Kapitel 3.1).

4. ZUSAMMENFASSUNG

Die binären Schmelzdiagramme Selen - Selentetrachlorid und Selen - Brom sowie das quasibinäre System $SeBr_4$ - $TeBr_4$ wurden mit DTA- und Röntgenmethoden untersucht. Dabei wurden neue Präparationsmethoden für die Tetrahalogenide $SeBr_4$ und $TeBr_4$ entwickelt.

Im System Se - $SeCl_4$ tritt als weitere binäre Verbindung das bei -48°C inkongruent schmelzende SeCl auf. Das Eutektikum Se - SeCl liegt bei -52°C. $SeCl_4$ schmilzt kongruent bei 306°C (unter erhöhtem Druck), von dieser Verbindung wurde eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt, sie ist isotyp zum $TeCl_4$. Die in der Literatur berichtete Dimorphie des $SeCl_4$ wurde nicht weiter untersucht.

Im System Selen - Brom treten die binären Verbindungen SeBr und $SeBr_4$ auf, die kongruent bei +5°C bzw. 123°C schmelzen. Beide Verbindungen sind dimorph mit einer thermodynamisch stabilen α-Phase und einer metastabilen ß-Phase. Unter Annahme einer Isotypie zu den entsprechenden TeI-Phasen wurden für die beiden SeBr-Phasen Gitterkonstanten aus Röntgenpulveraufnahmen berechnet. ß-$SeBr_4$ erwies sich als isotyp zum $TeCl_4$ und $SeCl_4$. Vom α-$SeBr_4$ wurde eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt; in dieser Verbindung tritt ein neuer Strukturtyp auf.

Das System $SeBr_4$ - $TeBr_4$ ist quasibinär in Bezug auf das Dreistoffsystem Selen - Tellur - Brom. In diesem

einfach eutektischem System tritt neben einer breiten Mischungslücke zunehmende Mischkristallbildung bei steigenden Temperaturen und Tellurgehalten ein.

Einkristalle von Selentetrachlorid für eine Strukturanalyse wurden durch Gasphasentransport erhalten. $SeCl_4$ kristallisiert in der Raumgruppe C2/c mit 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle und zeigt eine dem $TeCl_4$ entsprechende systematische Verzwilligung. Die Struktur wurde mit 1459 unabhängigen, auf ein Kristallindividuum reduzierten Reflexen bei anisotroper thermischer Behandlung bis zu einem R-Wert von 5,9% verfeinert. Der Strukturverband wird von cubanähnlichen Se_4Cl_{16} - Molekülen mit der Symmetrie C_2 aufgebaut. Jedes Se-Atom ist von drei terminal gebundenen Cl-Atomen mit einer mittleren Bindungslänge von 2,175 Å und drei verbrükkenden Cl-Atomen mit einer mittleren Bindungslänge von 2,792 Å verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Chloratome bilden eine verzerrt kubisch dichte Packung mit Selen in einem Viertel der Oktaederlücken.

α-$SeBr_4$ kristallisiert in der Raumgruppe P31c mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Einkristalle wurden über einen Gasphasen - Transport erhalten. Die Struktur wurde mit 1033 (2102) unabhängigen Reflexen mit isotropen thermischen Parametern bis zu einem R - Wert von 15,3% verfeinert. Die Struktur besteht aus

zwei kristallographisch unabhängigen, cubanähnlichen Se_4Br_{16} - Molekülen, die jeweils eine dreizählige Achse der Raumgruppe besetzen. Die Selenatome sind verzerrt oktaedrisch von drei terminal und drei verbrückend gebundenen Bromatomen umgeben. Die mittlere Bindungslänge einer terminalen Selen - Brom - Bindung beträgt 2,36 Å, die verbrückende Selen - Brom - Bindung ist im Mittel 2,98 Å lang. Die Anordnung der Bromatome weicht insofern von einer dichten Kugelpackung ab, als neben mit sieben Br-Atomen pro Elementarzelle dichtgepackten Schichten auch solche auftreten, die mit sechs Br-Atomen unvollständig besetzt sind. Diese Bromschichten sind senkrecht zur kristallographischen c-Achse angeordnet und gegen die Elementarzelle verdreht. Im Gegensatz dazu tritt im $TeCl_4$ - Strukturtyp eine verzerrte kubisch dichteste Packung der Halogenatome auf.

Alle Ergebnisse werden im Vergleich zur Literatur diskutiert.

5. ANHANG

5.1 Strukturfaktortabellen

5.1.1 Selentetrachlorid

In dieser Tabelle sind die gemessenen den berechneten Strukturfaktoren gegenübergestellt. Die Tabelle enthält jeweils die Indizes h, k, l sowie F_{obs} und F_{calc}.

0	0	2	114.11	109.79	0	6	10	59.38	60.87	1	1	7	258.59	247.45
0	0	4	230.57	209.89	0	6	11	68.69	71.50	1	1	9	59.08	59.68
[illegible]														
0	0	8	37.35	27.85	0	6	15	72.04	78.01	1	1	12	107.73	102.95
0	0	10	122.94	113.89	0	8	0	332.54	341.18	1	1	13	61.16	56.67
0	0	12	104.54	99.68	0	8	1	102.33	97.04	1	1	15	33.72	25.98
[illegible]														
0	0	16	105.67	110.11	0	8	4	91.73	96.29	1	3-15		119.11	114.88
0	2	1	161.32	162.73	0	8	5	27.59	21.35	1	3-14		79.18	75.18
0	2	2	195.40	206.61	0	8	7	125.70	126.89	1	3-13		33.45	32.07
0	2	3	36.30	37.60	0	8	12	54.04	44.83	1	3-12		75.57	76.00
0	2	4	89.86	91.01	0	10	0	104.56	98.32	1	3-11		87.32	85.88
0	2	5	34.67	34.14	0	10	1	163.29	156.53	1	3-10		61.87	63.06
0	2	6	172.09	161.35	0	10	3	67.40	67.74	1	3 -9		147.57	118.59
0	2	8	124.51	108.54	0	10	5	66.01	68.52	1	3 -8		88.57	84.62
0	2	10	64.63	77.89	0	10	8	88.51	82.53	1	3 -7		90.85	96.88
[illegible]														
0	2	12	57.57	51.23	0	12	3	43.33	35.14	1	3 -5		18.12	23.61
0	2	13	26.04	28.28	1	1-17		32.12	25.49	1	3 -4		51.67	54.82
0	2	15	36.10	38.90	1	1-16		56.93	58.45	1	3 -3		150.00	155.25
0	4	0	752.42	952.82	1	1-15		84.70	87.06	1	3 -2		184.27	200.23
0	4	1	132.43	131.00	1	1-12		66.87	64.86	1	3 -1		284.49	298.87
0	4	2	66.14	67.41	1	1-11		43.17	43.44	1	3 0		206.12	219.60
0	4	3	74.40	75.55	1	1 -9		55.94	57.63	1	3 1		126.52	125.93
0	4	4	170.20	172.40	1	1 -8		178.22	160.86	1	3 2		69.36	74.39
0	4	7	128.75	132.77	1	1 -7		181.09	178.54	1	3 3		187.14	190.57
0	4	10	89.88	86.68	1	1 -6		52.78	54.47	1	3 4		163.51	165.42
0	4	12	87.97	80.82	1	1 -5		57.24	53.89	1	3 5		201.18	207.29
0	4	13	34.65	25.92	1	1 -4		143.09	137.28	1	3 6		166.49	165.36
0	4	14	161.78	161.70	1	1 -3		268.30	294.49	1	3 7		142.40	147.24
0	4	16	80.60	84.92	1	1 -2		283.12	312.17	1	3 9		51.47	51.18
0	6	0	95.99	96.27	1	1 -1		128.72	137.39	1	3 11		26.82	35.12
0	6	1	246.87	243.75	1	1	0	141.96	146.12	1	3 12		64.99	62.94
0	6	2	69.77	72.72	1	1	1	161.33	163.56	1	3 13		107.10	105.43
0	6	3	70.01	71.49	1	1	2	80.04	71.58	1	3 15		39.93	36.44
0	6	5	76.12	77.03	1	1	3	202.25	197.56	1	5-15		31.04	33.59
[illegible]														
0	6	8	104.58	99.15	1	1	5	88.02	81.29	1	5 -7		159.71	160.50
0	6	9	27.62	16.92	1	1	6	284.74	263.30	1	5 -5		85.79	83.21

1	5	-4	117.81	118.84	2	0	14	54.21	51.88	2	6	5	179.26	178.95
1	5	-3	235.04	242.27	2	2	-16	61.81	63.73	2	6	6	93.26	93.81
1	5	-2	147.06	153.00	2	2	-14	123.58	130.11	2	6	7	104.79	105.07
1	5	-1	54.72	51.09	2	2	-13	50.66	43.89	2	6	9	32.69	40.43
1	5	0	39.98	37.16	2	2	-11	68.65	63.50	2	6	12	50.87	44.00
1	5	1	85.87	90.11	2	2	-9	37.06	30.77	2	6	14	57.47	62.92
1	5	3	93.86	93.40	2	2	-8	103.95	113.74	2	8	-13	79.47	80.95
1	5	5	58.23	54.64	2	2	-7	72.39	74.43	2	8	-12	107.17	113.97
1	5	6	157.09	161.81	2	2	-4	308.55	321.39	2	8	-11	26.72	22.57
1	5	7	215.31	218.15	2	2	-3	16.86	8.93	2	8	-10	75.35	75.69
1	5	9	41.47	42.61	2	2	-2	173.79	184.83	2	8	-9	28.01	30.60
1	5	11	80.89	84.40	2	2	-1	56.22	60.61	2	8	-8	87.09	86.89
1	5	12	65.79	70.08	2	2	0	271.17	289.89	2	8	-6	47.98	47.66
1	7	-14	54.87	61.99	2	2	1	19.80	20.67	2	8	-5	43.25	47.76
1	7	-13	32.78	26.47	2	2	2	91.60	81.22	2	8	-3	122.20	119.53
1	7	-11	69.31	69.12	2	2	3	131.53	127.99	2	8	0	115.34	114.65
1	7	-9	99.66	101.35	2	2	5	117.05	108.53	2	8	1	94.86	94.27
1	7	-5	36.84	37.21	2	2	6	213.78	209.39	2	8	2	71.06	73.75
1	7	-3	32.61	23.65	2	2	7	53.03	52.91	2	8	3	58.27	61.89
1	7	-1	206.42	207.73	2	2	8	61.64	58.12	2	8	4	272.62	276.28
1	7	0	129.01	135.46	2	2	10	96.27	100.51	2	8	5	104.44	100.59
1	7	1	66.00	66.69	2	2	14	103.56	98.58	2	8	7	41.19	38.60
1	7	3	117.71	117.10	2	4	-17	34.00	34.71	2	8	8	61.09	60.73
1	7	4	101.95	112.60	2	4	-16	55.98	58.15	2	8	9	47.58	49.78
1	7	5	160.42	169.24	2	4	-13	84.88	82.67	2	8	11	85.25	84.37
1	7	7	45.42	42.29	2	4	-12	250.36	257.60	2	10	-11	97.22	97.97
1	7	9	34.40	25.68	2	4	-10	191.14	197.87	2	10	-7	104.17	98.47
1	7	13	85.57	86.77	2	4	-9	42.12	44.47	2	10	-6	52.50	45.76
1	9	-10	53.46	48.66	2	4	-8	161.98	163.97	2	10	-4	115.87	112.08
1	9	-7	83.44	82.24	2	4	-6	142.78	147.28	2	10	-3	38.93	33.95
1	9	-5	52.10	45.39	2	4	-5	38.16	42.61	2	10	-1	89.84	86.51
1	9	-4	51.68	58.95	2	4	-3	122.34	125.25	2	10	3	165.54	156.38
1	9	-3	134.23	130.04	2	4	-2	50.05	56.03	2	10	4	76.75	78.80
1	9	-1	61.28	64.04	2	4	-1	17.85	17.53	2	10	5	117.26	110.75
1	9	0	105.71	99.28	2	4	0	190.42	194.71	2	10	7	92.59	87.19
1	9	1	35.66	26.56	2	4	1	108.51	112.30	2	10	9	32.97	37.72
1	9	4	76.18	78.07	2	4	2	208.47	215.44	2	12	-3	60.30	54.88
1	9	5	65.37	63.04	2	4	3	76.51	77.48	2	12	0	44.33	42.20
1	9	7	113.81	112.80	2	4	4	649.91	696.60	2	12	1	31.14	37.60
1	9	11	50.48	49.45	2	4	5	119.18	121.06	2	12	4	68.43	65.87
1	11	-9	48.08	46.66	2	4	6	39.48	38.53	3	1	-17	78.95	79.33
1	11	-8	54.39	44.16	2	4	7	39.55	33.57	3	1	-15	126.13	124.25
1	11	-4	55.13	50.76	2	4	8	129.85	127.09	3	1	-14	136.71	139.94
1	11	-1	79.43	77.32	2	4	9	38.52	38.11	3	1	-12	73.76	68.01
1	11	0	55.58	57.12	2	4	11	81.30	84.86	3	1	-11	132.60	129.23
1	11	1	28.20	20.72	2	6	-15	37.81	42.96	3	1	-10	75.95	61.62
1	11	3	43.05	43.61	2	6	-14	51.83	57.46	3	1	-9	47.43	44.80
1	11	5	67.05	71.84	2	6	-13	75.10	78.23	3	1	-8	122.34	118.62
2	0	-16	78.79	73.72	2	6	-11	124.20	127.40	3	1	-7	52.52	57.05
2	0	-12	339.54	338.08	2	6	-9	45.42	46.57	3	1	-6	70.52	76.49
2	0	-10	272.56	272.23	2	6	-8	51.70	55.40	3	1	-5	17.47	11.05
2	0	-8	207.29	207.02	2	6	-7	133.13	136.16	3	1	-4	142.87	138.97
2	0	-6	206.93	215.20	2	6	-4	167.81	167.67	3	1	-3	231.22	242.38
2	0	-2	117.13	105.84	2	6	-2	54.22	54.79	3	1	-2	100.69	98.38
2	0	0	265.01	245.55	2	6	-1	103.91	108.42	3	1	-1	193.58	195.90
2	0	2	348.47	332.24	2	6	0	103.01	107.30	3	1	0	282.11	277.51
2	0	6	43.37	37.21	2	6	3	217.30	223.25	3	1	1	168.97	158.12
2	0	8	167.88	160.97	2	6	4	72.96	69.79	3	1	2	174.31	160.63

3	1	3	121.32	114.41	3	7-11	92.02	97.92	4	2	-3	95.54	94.14
3	1	4	127.85	113.65	3	7-10	71.68	73.79	4	2	-2	86.36	91.22
3	1	5	88.11	77.44	3	7 -9	54.53	50.76	4	2	0	348.37	331.05
3	1	6	127.75	116.72	3	7 -8	84.05	82.49	4	2	2	73.60	65.29
3	1	7	170.53	162.15	3	7 -7	128.31	129.93	4	2	3	60.65	53.30
3	1	8	87.53	83.93	3	7 -5	58.24	60.51	4	2	4	295.28	271.11
3	1	10	155.58	151.77	3	7 -3	48.34	44.79	4	2	5	49.50	47.52
3	1	11	147.01	147.92	3	7 -1	38.29	41.77	4	2	7	81.76	78.40
3	1	13	89.41	86.69	3	7 1	33.77	32.66	4	2	9	50.66	49.09
3	3-17		72.16	68.16	3	7 3	160.47	165.00	4	2	10	137.11	141.23
3	3-15		57.09	57.89	3	7 4	102.59	107.07	4	2	11	37.69	38.61
3	3-14		80.84	80.98	3	7 5	24.05	27.62	4	2	12	92.98	96.25
3	3-13		66.33	67.16	3	7 6	74.80	81.05	4	4-15		56.30	58.02
3	3-12		80.75	81.82	3	7 7	139.39	140.07	4	4-12		81.81	86.67
3	3-11		143.29	147.71	3	7 8	60.43	64.64	4	4-11		54.14	56.66
3	3-10		92.68	93.45	3	7 9	86.09	88.84	4	4 -9		119.71	119.57
3	3 -9		64.89	68.24	3	7 11	34.52	29.25	4	4 -8		480.19	514.81
3	3 -8		140.74	150.17	3	9-13	38.65	36.03	4	4 -7		49.62	42.03
3	3 -7		154.24	157.42	3	9 -8	78.12	67.27	4	4 -6		136.42	136.90
3	3 -6		82.62	88.64	3	9 -7	47.49	51.32	4	4 -5		43.43	40.62
3	3 -5		57.66	52.67	3	9 -5	43.09	43.69	4	4 -4		210.40	218.91
3	3 -4		51.66	49.85	3	9 -4	59.80	57.19	4	4 -3		26.82	27.41
3	3 -3		131.11	138.95	3	9 -3	80.42	80.02	4	4 -2		180.69	187.06
3	3 -2		84.93	83.87	3	9 -1	104.78	108.52	4	4 -1		107.51	109.29
3	3 -1		20.90	23.01	3	9 0	75.53	76.50	4	4 1		49.82	52.61
3	3 0		129.70	134.12	3	9 1	103.05	104.64	4	4 3		27.85	29.54
3	3 1		39.42	39.74	3	9 3	44.41	39.94	4	4 4		145.63	148.57
3	3 2		133.13	134.30	3	9 4	91.18	88.96	4	4 5		102.03	98.68
3	3 3		221.21	227.61	3	9 5	25.92	24.11	4	4 6		255.95	257.67
3	3 4		175.46	169.43	3	9 9	42.10	46.23	4	4 7		33.71	32.00
3	3 5		61.83	62.55	3	11 -7	39.82	47.42	4	4 8		326.36	334.93
3	3 6		143.27	136.59	3	11 -5	42.53	35.37	4	4 9		84.45	79.15
3	3 7		203.00	199.73	3	11 -4	59.45	52.02	4	4	10	55.75	54.42
3	3 8		103.73	103.86	3	11 -1	35.71	29.36	4	4	12	81.30	83.63
3	3 9		81.22	83.83	3	11 0	71.40	65.65	4	4	13	43.63	46.31
3	3	10	94.19	90.04	3	11 3	65.14	57.02	4	6-11		52.48	57.80
3	3	11	88.38	87.92	3	11 7	55.92	56.61	4	6-10		73.19	79.24
3	3	13	48.42	50.13	4	0-18	79.24	81.81	4	6 -9		156.89	155.15
3	5-17		55.76	59.68	4	0-12	97.28	103.62	4	6 -7		163.42	168.49
3	5-15		123.26	127.50	4	0-10	43.11	45.73	4	6 -4		51.33	48.29
3	5-14		99.27	104.03	4	0 -8	627.72	718.10	4	6 -3		161.77	165.28
3	5-13		33.39	37.57	4	0 -6	192.31	192.44	4	6 0		172.32	170.91
3	5-11		61.47	63.83	4	0 -4	290.67	285.74	4	6 1		34.67	34.16
3	5 -7		42.99	41.19	4	0 -2	325.55	306.76	4	6 3		100.06	96.85
3	5 -5		53.50	49.50	4	0 0	37.18	25.65	4	6 4		122.89	124.36
3	5 -4		111.77	114.54	4	0 2	55.82	49.70	4	6 5		74.16	71.95
3	5 -3		178.92	180.38	4	0 4	190.06	174.63	4	6 7		159.34	154.51
3	5 -1		199.69	209.30	4	0 6	377.14	359.02	4	6 9		81.89	85.88
3	5 0		171.25	186.83	4	0 8	455.66	442.96	4	6	10	78.33	68.20
3	5 1		169.79	173.17	4	0 10	54.41	56.43	4	6	11	78.31	80.57
3	5 2		58.28	65.38	4	0 12	113.94	112.34	4	6	13	28.28	19.51
3	5 5		49.34	52.87	4	2-18	77.38	70.95	4	8-11		61.91	59.81
3	5 7		65.67	64.99	4	2-14	99.23	94.88	4	8 -9		113.92	108.16
3	5 9		54.52	48.59	4	2-11	34.52	26.41	4	8 -8		214.60	214.98
3	5	10	110.07	108.45	4	2-10	176.13	187.13	4	8 -7		27.15	34.30
3	5	11	133.08	136.14	4	2 -9	84.35	89.42	4	8 -6		53.12	52.26
3	5	13	83.40	83.35	4	2 -7	84.27	88.90	4	8 -4		115.70	109.87
3	7-13		67.71	73.47	4	2 -4	116.57	115.19	4	8 -1		105.39	104.91

4	8	1	62.69	57.98	5	3	-2	116.24	113.93	5	9	4	62.71	62.31
4	8	3	45.28	38.62	5	3	-1	66.53	69.46	5	9	5	57.38	59.21
4	8	4	96.22	95.55	5	3	0	47.10	43.86	5	9	8	57.21	50.02
4	8	5	87.76	82.43	5	3	1	106.16	104.94	5	11	-9	60.93	62.18
4	8	6	103.04	96.95	5	3	2	57.24	55.94	5	11	-7	33.56	21.01
4	8	8	150.74	148.41	5	3	3	43.25	39.74	5	11	-5	31.53	32.90
4	8	9	72.57	72.68	5	3	4	132.84	128.68	5	11	-3	62.92	63.43
4	10	-11	54.16	54.81	5	3	5	60.38	62.30	5	11	4	67.97	62.02
4	10	-9	91.65	96.95	5	3	6	72.67	68.61	5	11	5	45.18	36.90
4	10	-7	126.79	124.94	5	3	7	127.04	122.72	6	0	-18	115.69	119.13
4	10	-3	121.40	120.20	5	3	8	85.16	82.24	6	0	-16	67.14	79.72
4	10	0	115.28	111.82	5	3	9	27.16	23.42	6	0	-14	150.55	161.34
4	10	1	36.78	34.81	5	3	10	105.51	111.37	6	0	-8	133.58	121.00
4	10	3	75.99	74.19	5	3	11	158.29	153.89	6	0	-6	161.41	156.33
4	10	7	118.62	116.24	5	5	-17	33.67	29.78	6	0	0	273.10	250.57
4	12	-1	47.59	45.25	5	5	-15	40.92	42.41	6	0	2	241.88	222.19
5	1	-17	66.85	70.38	5	5	-12	53.60	56.77	6	0	8	97.30	90.01
5	1	-16	50.06	39.74	5	5	-11	209.10	211.11	6	0	10	261.73	274.69
5	1	-15	59.79	57.10	5	5	-10	142.30	152.35	6	0	12	133.37	135.96
5	1	-13	71.03	70.19	5	5	-9	28.67	21.54	6	2	-15	31.32	33.63
5	1	-12	73.07	72.95	5	5	-7	88.32	92.39	6	2	-14	81.43	74.71
5	1	-11	206.31	216.95	5	5	-5	23.55	27.29	6	2	-10	135.29	138.64
5	1	-10	211.11	228.34	5	5	-3	61.33	61.12	6	2	-8	106.85	106.57
5	1	-9	91.07	81.28	5	5	-2	67.59	69.36	6	2	-6	165.89	162.36
5	1	-8	88.48	68.61	5	5	-1	90.98	95.99	6	2	-5	118.52	119.40
5	1	-7	142.49	142.54	5	5	0	49.15	48.83	6	2	-3	99.54	98.25
5	1	-6	38.46	28.42	5	5	1	84.62	85.00	6	2	-2	83.22	70.14
5	1	-5	99.10	93.89	5	5	2	55.61	56.14	6	2	-1	49.21	47.17
5	1	-4	143.51	136.23	5	5	3	211.87	206.23	6	2	1	71.72	66.14
5	1	-3	67.75	70.26	5	5	4	168.02	168.70	6	2	2	96.72	97.46
5	1	-2	164.75	148.44	5	5	5	84.59	83.34	6	2	4	136.11	124.66
5	1	-1	104.07	105.04	5	5	11	36.05	35.33	6	2	5	28.53	15.24
5	1	1	140.55	131.87	5	7	-13	61.51	61.25	6	2	6	67.53	62.88
5	1	2	90.46	80.24	5	7	-11	25.43	19.66	6	2	7	29.96	27.00
5	1	3	196.13	182.85	5	7	-9	139.61	139.02	6	2	8	159.70	152.22
5	1	4	254.98	239.95	5	7	-8	83.34	90.69	6	2	9	42.27	39.71
5	1	5	31.16	25.98	5	7	-7	73.55	69.02	6	2	11	37.33	43.89
5	1	6	46.30	46.23	5	7	-6	45.63	44.57	6	2	14	64.70	64.78
5	1	7	84.42	82.45	5	7	-5	84.12	79.91	6	4	-18	87.46	89.62
5	1	8	57.47	54.05	5	7	-4	106.75	108.71	6	4	-16	62.23	60.45
5	1	9	24.08	24.52	5	7	-3	166.39	168.07	6	4	-15	30.79	14.33
5	1	10	94.14	89.47	5	7	0	59.93	57.99	6	4	-14	115.29	123.65
5	1	11	106.48	109.92	5	7	1	59.98	55.79	6	4	-11	92.50	93.19
5	1	12	53.93	63.62	5	7	3	41.57	37.20	6	4	-8	106.66	109.13
5	1	13	31.04	24.18	5	7	5	79.77	75.88	6	4	-7	86.96	91.27
5	3	-17	95.57	92.51	5	7	7	89.52	86.75	6	4	-6	98.71	102.83
5	3	-15	47.87	48.41	5	7	8	56.90	54.12	6	4	-5	116.25	118.31
5	3	-14	58.57	58.37	5	7	10	65.86	73.13	6	4	-4	615.20	676.62
5	3	-13	85.65	87.60	5	7	11	110.31	117.00	6	4	-3	57.90	61.60
5	3	-11	107.58	111.07	5	9	-11	116.66	114.55	6	4	0	199.87	197.54
5	3	-10	134.08	144.86	5	9	-9	38.68	36.91	6	4	1	33.94	34.28
5	3	-9	161.97	168.21	5	9	-7	28.51	33.40	6	4	2	146.78	145.52
5	3	-8	113.45	117.18	5	9	-4	85.16	81.62	6	4	3	133.43	126.07
5	3	-7	113.65	126.36	5	9	-3	62.24	66.86	6	4	7	35.31	33.95
5	3	-6	48.05	49.66	5	9	-1	55.15	55.98	6	4	8	82.88	79.73
5	3	-5	108.65	110.24	5	9	0	48.97	44.51	6	4	9	57.83	57.80
5	3	-4	183.55	184.96	5	9	1	25.85	29.40	6	4	10	197.65	202.41
5	3	-3	195.15	209.77	5	9	3	120.49	113.75	6	4	12	104.28	106.36

5		11	45.27	37.98	7	1	3	146.88	97.95	7	7	1	149.52	146.68
5	5	-10	93.75	85.40	7	1	4	68.00	63.00	7	7	3	95.73	92.81
5	5	-9	63.81	61.56	7	1	5	151.41	149.58	7	7	4	65.60	61.71
5	5	-8	34.28	37.60	7	1	8	151.34	146.57	7	7	5	48.32	47.17
5	5	-7	48.48	45.48	7	1	4	86.30	78.30	7	7	8	74.08	73.17
5	5	-6	67.62	71.96	7	1	6	74.14	68.06	7	9-10		31.24	14.80
5	5	-5	62.30	59.25	7	1	7	100.04	89.99	7	9-11		31.52	39.52
5	5	-4	138.18	201.98	7	1	8	133.06	141.29	7	9	-9	42.85	44.92
5	5	-3	60.39	69.88	7	1	9	30.40	22.46	7	9	-8	50.40	51.08
5	5	-3	163.99	171.05	7	1	11	44.78	49.42	7	9	-7	130.47	130.70
5	6	-1	89.31	91.32	7	3-16		48.56	50.33	7	9	-4	86.70	78.04
5	6	1	135.62	130.77	7	3-15		51.85	49.85	7	9	-3	47.51	44.47
5	6	4	112.10	105.18	7	3-13		109.16	117.32	7	9	0	71.03	64.37
5	6	5	28.72	27.69	7	3-11		112.38	123.78	7	9	1	59.45	55.66
6	6	7	52.63	52.75	7	3-10		103.12	117.22	7	9	3	51.47	50.80
6	6	8	73.09	77.87	7	3	-9	69.78	72.64	7	9	7	74.76	71.80
6	6	9	66.89	69.98	7	3	-8	82.22	83.32	7	11	-9	39.50	34.83
6	6	11	78.37	88.40	7	3	-7	120.13	129.25	7	11	-5	68.52	66.68
6	8-14		58.24	52.81	7	3	-6	168.62	167.21	7	11	-4	66.91	59.43
6	8-11		98.20	92.88	7	3	-5	236.21	243.60	7	11	-1	50.28	46.82
6	8	-8	79.60	73.60	7	3	-4	153.10	141.08	7	11	1	59.17	58.81
6	8	-7	93.15	92.19	7	3	-3	58.02	60.58	8	0-16		140.20	155.69
6	8	-5	98.36	100.28	7	3	-2	60.55	57.23	8	0-14		136.26	140.07
6	8	-4	260.57	269.05	7	3	-1	145.01	148.33	8	0-12		169.58	171.15
6	8	-3	44.23	45.96	7	3	0	148.49	142.86	8	0-10		278.11	257.24
6	8	0	93.57	94.51	7	3	1	177.77	170.54	8	0	-4	133.29	116.13
6	8	1	39.51	36.96	7	3	2	111.91	98.57	8	0	-2	293.78	272.64
6	8	3	122.72	117.83	7	3	3	116.08	116.51	8	0	0	726.03	736.91
6	8	7	44.75	43.81	7	3	4	97.98	93.47	8	0	2	124.16	112.90
6	8	9	51.28	48.83	7	3	5	48.88	43.19	8	0	4	200.10	198.86
6	8	10	73.32	77.72	7	3	8	79.63	79.82	8	0	6	104.58	105.03
6	10-12		58.33	52.80	7	3	9	83.29	80.83	8	2-18		79.84	72.85
6	10	-7	36.24	42.06	7	3	11	50.36	50.26	8	2-16		54.98	49.93
6	10	-5	135.00	131.70	7	5-17		27.39	29.24	8	2-15		31.44	32.01
6	10	-4	78.10	75.61	7	5-13		50.92	47.96	8	2-14		62.12	62.78
6	10	-3	122.95	118.89	7	5-11		90.84	91.51	8	2-11		67.95	65.25
6	10	-1	74.33	75.99	7	5	-9	62.95	64.16	8	2	-8	97.04	98.05
6	10	1	109.15	100.81	7	5	-8	121.61	121.89	8	2	-6	165.23	136.39
6	10	3	27.66	15.50	7	5	-7	220.99	239.18	8	2	-5	21.01	15.50
6	10	4	88.62	81.65	7	5	-6	143.00	144.08	8	2	-4	278.38	252.18
6	10	5	31.34	24.22	7	5	-3	88.34	94.97	8	2	-3	20.98	19.43
6	10	7	47.74	41.71	7	5	-1	37.81	37.72	8	2	-2	77.86	61.09
6	12	-5	43.34	40.29	7	5	1	52.65	47.01	8	2	-1	94.16	95.94
6	12	-4	66.17	65.03	7	5	2	77.18	86.06	8	2	1	73.39	69.53
7	1-19		41.95	40.79	7	5	3	115.62	110.71	8	2	2	98.33	93.75
7	1-16		53.49	53.41	7	5	5	33.00	29.59	8	2	3	66.48	64.69
7	1-13		87.38	97.82	7	5	6	59.34	60.41	8	2	4	77.95	77.80
7	1-12		55.33	47.72	7	5	7	117.91	120.93	8	2	5	39.16	35.12
7	1-11		139.49	136.49	7	5	8	95.75	98.44	8	2	6	52.63	59.56
7	1-10		108.12	107.07	7	7-15		47.94	43.83	8	2	10	100.61	106.30
7	1	-8	170.53	155.86	7	7-13		84.96	84.82	8	4-17		53.91	55.64
7	1	-7	267.42	254.06	7	7-11		64.83	63.49	8	4-16		117.68	120.75
7	1	-6	278.06	248.33	7	7-10		67.84	63.18	8	4-14		110.70	106.11
7	1	-5	154.97	144.45	7	7	-9	74.83	76.45	8	4-12		130.06	131.46
7	1	-4	83.64	71.07	7	7	-5	165.56	173.47	8	4-10		182.37	186.24
7	1	-3	102.81	107.09	7	7	-4	106.96	111.70	8	4	-9	27.38	27.05
7	1	-2	74.58	67.87	7	7	-1	105.93	110.17	8	4	-7	90.40	91.52
7	1	-1	122.72	120.88	7	7	0	92.83	93.42	8	4	-5	43.76	45.64

8	4	-4	124.20	112.04	9	1	-18	77.59	80.84	9	5	1	63.31	67.10
8	4	-3	103.79	111.53	9	1	-15	57.41	61.08	9	5	3	39.34	31.87
8	4	-2	187.81	192.78	9	1	-13	27.90	8.55	9	5	5	31.63	27.46
8	4	-1	65.91	66.81	9	1	-12	89.23	85.93	9	5	6	54.02	60.80
8	4	0	520.10	529.08	9	1	-11	42.48	44.49	9	5	7	77.68	81.00
8	4	1	60.45	58.58	9	1	-9	85.87	84.40	9	5	9	72.61	76.23
8	4	2	93.17	84.80	9	1	-7	200.43	187.65	9	7	-15	36.43	36.69
8	4	3	23.17	16.54	9	1	-6	166.80	156.54	9	7	-13	37.90	38.04
8	4	4	151.14	144.68	9	1	-5	120.67	113.78	9	7	-11	73.17	80.20
8	4	5	41.99	42.36	9	1	-4	243.77	218.92	9	7	-9	54.65	55.82
8	4	6	74.10	73.54	9	1	-3	172.26	170.68	9	7	-8	47.09	43.80
8	4	7	81.50	85.37	9	1	-2	158.06	142.81	9	7	-7	101.52	104.30
8	4	11	29.16	30.47	9	1	-1	141.55	137.52	9	7	-6	69.56	62.04
8	6	-17	38.61	43.27	9	1	0	61.89	54.70	9	7	-5	67.31	71.26
8	6	-15	67.87	66.98	9	1	1	60.25	56.47	9	7	-3	28.27	5.78
8	6	-14	52.19	49.58	9	1	2	124.16	117.05	9	7	-1	134.30	141.66
8	6	-11	122.07	124.59	9	1	3	117.24	114.80	9	7	0	93.28	93.62
8	6	-10	56.67	57.50	9	1	4	67.75	63.20	9	7	2	53.17	55.27
8	6	-9	33.01	30.92	9	1	5	29.98	26.75	9	7	3	117.35	122.49
8	6	-8	86.76	83.97	9	1	6	88.56	90.46	9	7	5	94.41	77.83
8	6	-7	29.76	37.95	9	1	7	113.42	109.61	9	7	7	47.92	49.00
8	6	-6	66.09	62.69	9	1	8	82.53	82.65	9	9	-13	30.65	25.29
8	6	-5	39.44	36.92	9	1	9	50.64	52.00	9	9	-11	27.76	29.37
8	6	-4	113.82	103.38	9	1	10	54.10	54.62	9	9	-9	35.04	19.79
8	6	-3	23.82	22.57	9	3	-18	58.52	48.51	9	9	-7	42.43	39.49
8	6	-1	163.51	178.03	9	3	-17	30.46	35.57	9	9	-5	98.01	96.89
8	6	0	71.01	66.10	9	3	-15	57.03	61.90	9	9	-4	62.88	66.20
8	6	1	127.02	122.29	9	3	-13	31.99	30.70	9	9	-3	100.15	102.10
8	6	2	48.13	49.84	9	3	-12	95.32	93.99	9	9	0	78.57	73.70
8	6	3	132.89	125.36	9	3	-11	95.73	95.55	9	9	1	42.14	40.04
8	6	5	74.17	73.99	9	3	-10	45.21	39.89	9	9	5	37.86	31.89
8	6	10	55.30	61.27	9	3	-9	88.85	81.36	9	11	-7	37.25	34.87
8	8	-13	43.18	20.40	9	3	-7	177.45	180.49	9	11	-5	41.44	39.15
8	8	-12	60.58	59.31	9	3	-6	151.53	145.71	9	11	-4	67.01	58.11
8	8	-11	40.02	21.62	9	3	-5	30.12	26.47	9	11	-1	50.77	48.67
8	8	-10	68.86	72.77	9	3	-4	123.47	115.34	9	11	0	65.03	54.76
8	8	-9	38.85	25.59	9	3	-3	68.44	69.56	10	0	-14	49.03	56.36
8	8	-7	90.82	90.11	9	3	-2	109.36	114.61	10	0	-12	336.17	304.14
8	8	-5	43.74	39.43	9	3	-1	200.65	205.80	10	0	-10	90.33	77.04
8	8	-4	93.22	85.23	9	3	0	116.48	113.76	10	0	-8	251.61	237.20
8	8	-3	105.76	105.24	9	3	2	125.00	119.25	10	0	-6	337.23	300.78
8	8	-2	67.54	72.38	9	3	3	163.16	159.99	10	0	-4	78.03	73.01
8	8	-1	52.01	57.85	9	3	4	86.46	84.12	10	0	-2	66.59	38.95
8	8	0	221.58	224.13	9	3	5	80.76	81.69	10	0	0	91.40	87.34
8	8	1	45.95	45.46	9	3	6	50.42	51.60	10	0	2	307.51	289.03
8	8	4	56.12	59.10	9	3	7	92.47	89.69	10	0	4	352.64	349.79
8	8	5	51.59	48.57	9	3	8	83.23	84.23	10	0	6	106.29	103.47
8	8	7	81.01	81.74	9	5	-15	33.13	37.50	10	0	8	123.83	129.79
8	10	-11	92.56	89.41	9	5	-13	29.48	35.57	10	2	-18	60.60	53.14
8	10	-8	75.46	69.50	9	5	-9	49.56	51.30	10	2	-14	115.84	100.20
8	10	-7	38.68	44.34	9	5	-7	109.16	111.67	10	2	-13	42.96	44.63
8	10	-5	30.34	39.02	9	5	-6	53.73	60.26	10	2	-11	36.59	37.70
8	10	-1	124.32	126.02	9	5	-5	158.36	165.22	10	2	-10	90.43	82.13
8	10	0	67.07	65.94	9	5	-4	171.70	163.32	10	2	-7	84.97	81.94
8	10	1	86.04	80.13	9	5	-3	167.05	177.91	10	2	-4	124.80	116.28
8	10	3	103.73	95.85	9	5	-2	68.39	68.14	10	2	-3	22.42	26.21
8	10	5	60.09	59.14	9	5	-1	30.23	30.81	10	2	-2	66.69	50.82
9	1	-19	57.23	62.74	9	5	0	50.52	45.62	10	2	0	280.16	262.71

10	2	1	46.21	39.63	10	10	-3	48.45	50.71	11	7	-3	104.39	113.64
10	2	3	62.05	57.27	10	10	-1	28.45	37.06	11	7	-2	48.78	38.15
10	2	5	32.17	31.81	10	10	1	35.62	26.25	11	7	-1	40.60	49.68
10	2	6	70.39	74.52	10	10	3	95.18	89.11	11	7	1	32.37	33.61
10	2	7	45.98	49.80	11	1-17		49.98	42.03	11	7	3	73.82	74.18
10	2	9	89.16	96.89	11	1-16		55.33	56.40	11	7	4	53.74	52.70
10	4-15		45.52	42.37	11	1-15		122.51	111.81	11	9	-9	38.41	32.87
10	4-13		69.22	75.18	11	1-14		141.93	123.65	11	9	-3	31.03	12.27
10	4-12		234.50	232.85	11	1-13		43.75	49.33	11	9	-1	100.03	102.98
10	4-10		66.13	62.27	11	1-11		70.63	66.38	11	9	0	57.43	54.40
10	4 -9		175.20	182.20	11	1 -9		103.01	91.17	11	9	1	57.45	53.04
10	4 -7		34.60	39.59	11	1 -7		67.18	65.19	11	9	3	36.80	15.27
10	4 -6		216.16	211.58	11	1 -5		21.01	30.86	12	0-18		130.21	123.31
10	4 -5		65.87	66.48	11	1 -4		83.89	78.76	12	0-12		57.25	46.85
10	4 -4		57.83	54.69	11	1 -3		145.06	143.64	12	0-10		100.68	97.49
10	4 -3		38.75	41.82	11	1 -2		141.51	137.52	12	0 -8		438.11	394.65
10	4 -2		56.82	34.83	11	1 -1		141.54	140.70	12	0 -6		51.95	40.50
10	4 -1		51.77	54.89	11	1	0	207.22	192.89	12	0 -4		243.70	231.29
10	4	0	90.12	88.36	11	1	1	64.94	57.41	12	0 -2		249.59	230.17
10	4	1	97.93	96.53	11	1	3	104.41	98.26	12	0	0	94.93	91.68
10	4	2	212.59	214.07	11	1	5	28.29	18.70	12	0	4	52.81	54.24
10	4	4	266.00	269.19	11	1	6	97.56	95.25	12	0	6	223.04	223.98
10	4	5	38.77	37.98	11	1	7	84.24	86.26	12	0	8	98.49	102.83
10	4	6	81.61	83.62	11	3-17		61.57	61.36	12	2-19		33.06	21.67
10	4	8	84.45	93.18	11	3-15		44.88	48.16	12	2-14		89.05	68.62
10	4	9	42.94	42.29	11	3-14		85.04	78.43	12	2-12		69.33	53.89
10	6-13		79.48	81.94	11	3-13		85.74	87.06	12	2-10		102.20	79.90
10	6-11		76.51	79.54	11	3-12		56.63	48.67	12	2 -9		58.48	54.29
10	6-10		51.50	52.71	11	3-11		44.12	43.76	12	2 -7		37.66	35.19
10	6 -9		35.51	26.83	11	3 -9		50.02	47.80	12	2 -6		69.80	71.34
10	6 -7		144.87	155.06	11	3 -8		121.63	112.32	12	2 -5		41.37	40.80
10	6 -4		94.64	90.57	11	3 -7		133.78	131.34	12	2 -3		65.66	66.75
10	6 -3		49.48	54.82	11	3 -4		100.48	99.83	12	2	0	67.40	69.29
10	6 -1		39.86	40.95	11	3 -3		160.54	165.60	12	2	1	30.51	25.36
10	6	0	125.83	121.76	11	3 -2		119.65	114.58	12	2	4	162.73	164.17
10	6	1	61.91	62.84	11	3	0	101.28	101.34	12	2	5	32.88	34.21
10	6	2	47.76	41.85	11	3	2	50.73	47.55	12	2	7	27.71	29.77
10	6	3	116.39	116.02	11	3	3	117.70	116.64	12	4-18		98.22	95.43
10	6	5	47.77	55.92	11	3	4	59.77	59.35	12	4-15		42.79	43.51
10	6	7	95.64	99.20	11	3	6	102.22	103.98	12	4-11		61.10	59.62
10	8-13		73.46	74.83	11	3	7	132.56	130.43	12	4-10		66.66	70.58
10	8-12		107.35	105.40	11	5-15		115.53	117.79	12	4 -9		68.19	68.50
10	8 -9		35.81	30.74	11	5-14		87.76	88.37	12	4 -8		327.66	298.90
10	8 -8		85.68	81.56	11	5-11		55.96	57.59	12	4 -5		36.57	40.28
10	8 -6		78.38	75.19	11	5 -9		25.75	30.58	12	4 -4		170.30	177.08
10	8 -5		61.96	62.36	11	5 -7		25.67	13.83	12	4 -3		31.86	36.98
10	8 -3		40.53	43.63	11	5 -5		30.81	29.08	12	4 -2		176.43	162.28
10	8 -1		54.13	59.55	11	5 -3		61.38	66.34	12	4 -1		75.29	80.98
10	8	0	74.40	73.25	11	5 -2		65.61	73.79	12	4	0	76.51	73.41
10	8	1	91.98	87.72	11	5 -1		162.88	178.85	12	4	3	51.79	46.86
10	8	2	84.26	86.00	11	5	0	140.33	142.47	12	4	4	51.42	54.21
10	8	4	121.99	124.35	11	5	1	90.46	85.84	12	4	5	53.33	58.36
10	8	5	41.25	31.26	11	5	3	48.86	47.46	12	4	6	152.87	167.12
10	10-11		67.63	66.29	11	7-13		74.98	73.74	12	4	8	76.83	83.04
10	10 -9		32.49	25.17	11	7 -9		48.74	52.28	12	6-15		28.85	16.53
10	10 -7		108.32	111.08	11	7 -8		61.00	63.11	12	6 -9		99.02	101.53
10	10 -6		61.89	58.34	11	7 -7		102.27	105.74	12	6 -7		68.23	72.62
10	10 -4		70.49	68.64	11	7 -4		70.34	68.28	12	6 -5		73.41	80.46

12	6	-3	121.97	130.50	13	5	-12	70.76	70.10	14	4	0	128.86	132.77
12	6	0	67.76	64.83	13	5	-11	124.60	129.69	14	4	2	75.42	82.59
12	6	1	49.45	50.94	13	5	-10	90.03	81.56	14	4	3	56.30	58.63
12	6	4	77.41	82.05	13	5	-9	33.11	26.72	14	4	4	58.29	61.94
12	6	5	58.71	59.61	13	5	-7	60.61	65.35	14	4	5	37.87	29.29
12	8	-11	61.59	63.82	13	5	-6	49.57	39.18	14	6	-15	79.42	78.56
12	8	-9	63.54	65.93	13	5	2	56.92	62.18	14	6	-14	52.48	46.81
12	8	-8	143.33	134.82	13	5	3	118.48	115.40	14	6	-11	33.58	32.85
12	8	-5	35.50	39.86	13	5	4	87.19	82.85	14	6	-8	60.57	49.08
12	8	-4	69.11	75.84	13	7	-15	64.27	62.34	14	6	-5	83.66	85.22
12	8	-2	59.63	55.85	13	7	-13	54.35	55.03	14	6	-3	40.40	48.05
12	8	-1	68.25	74.85	13	7	-9	88.11	91.20	14	6	-1	97.19	104.39
12	8	3	55.19	55.84	13	7	-8	61.00	61.61	14	6	1	78.54	77.07
12	10	-9	68.13	68.98	13	7	-7	28.67	19.60	14	8	-11	42.96	43.12
12	10	-7	57.56	59.21	13	7	-5	66.76	64.51	14	8	-9	41.55	34.20
12	10	-5	55.31	61.22	13	7	-4	59.12	56.70	14	8	-7	68.99	68.14
12	10	-3	91.72	96.00	13	7	-3	92.51	94.72	14	8	-5	29.32	32.95
13	1	-17	81.41	74.42	13	7	-1	46.92	49.31	14	8	-4	123.80	116.93
13	1	-15	86.92	82.19	13	7	0	68.65	71.42	15	1	-17	30.14	28.71
13	1	-14	83.76	81.08	13	7	1	93.27	90.20	15	1	-16	52.31	47.55
13	1	-12	104.12	91.34	13	9	-11	64.85	72.39	15	1	-15	45.30	41.62
13	1	-11	135.56	127.66	13	9	-7	44.19	37.71	15	1	-13	72.35	71.99
13	1	-10	148.27	124.85	13	9	-3	28.96	19.41	15	1	-11	116.40	114.30
13	1	-9	89.13	86.18	13	9	1	30.87	22.16	15	1	-10	119.29	111.53
13	1	-7	55.01	52.01	14	0	-18	72.13	54.51	15	1	-9	57.80	56.78
13	1	-6	62.38	57.55	14	0	-16	113.62	113.57	15	1	-8	130.11	109.48
13	1	-5	36.72	29.69	14	0	-14	203.04	179.77	15	1	-7	93.29	89.49
13	1	-4	64.44	61.81	14	0	-10	54.77	36.95	15	1	-6	82.05	70.44
13	1	-3	63.85	67.40	14	0	-8	59.77	37.47	15	1	-5	93.82	91.06
13	1	-1	40.64	41.64	14	0	-6	144.45	134.78	15	1	-3	25.18	29.46
13	1	0	127.65	121.42	14	0	-4	344.79	326.87	15	1	-2	86.45	79.73
13	1	1	56.60	52.91	14	0	-2	112.19	108.45	15	1	-1	45.24	45.59
13	1	2	95.34	91.36	14	0	0	180.21	178.23	15	1	1	48.60	45.24
13	1	3	92.88	93.84	14	0	2	116.97	115.62	15	1	3	53.08	53.28
13	1	4	111.68	114.81	14	0	4	59.95	72.03	15	1	4	94.93	104.48
13	1	7	54.76	57.65	14	2	-18	78.41	69.80	15	3	-15	57.62	57.67
13	3	-17	72.35	70.82	14	2	-16	57.73	54.45	15	3	-13	53.06	52.84
13	3	-15	100.08	95.42	14	2	-15	45.26	40.43	15	3	-12	52.98	50.35
13	3	-14	96.53	86.77	14	2	-10	83.19	58.60	15	3	-11	136.75	134.65
13	3	-13	46.73	51.62	14	2	-8	141.89	125.72	15	3	-10	114.10	105.89
13	3	-12	66.15	52.14	14	2	-5	37.92	43.07	15	3	-8	66.51	57.18
13	3	-11	63.42	61.29	14	2	-1	46.11	54.09	15	3	-7	43.54	42.18
13	3	-10	91.75	84.83	14	2	0	57.68	58.89	15	3	-6	59.00	55.66
13	3	-9	126.96	123.87	14	2	1	31.18	38.17	15	3	-5	107.36	112.27
13	3	-8	66.21	53.61	14	2	6	82.72	87.58	15	3	-4	53.04	46.58
13	3	-5	69.03	67.61	14	4	-17	28.94	29.06	15	3	-3	35.00	18.81
13	3	-4	89.88	87.41	14	4	-16	87.65	85.04	15	3	-2	67.05	68.33
13	3	-3	120.59	120.12	14	4	-15	29.59	23.54	15	3	-1	76.18	80.80
13	3	-1	67.04	66.76	14	4	-14	145.96	136.25	15	3	1	69.57	68.71
13	3	0	127.08	127.57	14	4	-11	39.27	42.55	15	3	3	66.48	69.61
13	3	1	109.54	102.72	14	4	-9	32.75	37.27	15	3	4	99.33	103.00
13	3	2	66.00	64.52	14	4	-8	54.14	44.10	15	3	5	47.04	45.04
13	3	4	57.22	59.22	14	4	-7	66.10	66.13	15	5	-13	56.74	62.60
13	3	5	46.25	41.62	14	4	-6	100.45	103.11	15	5	-11	50.03	55.19
13	3	7	46.18	46.30	14	4	-5	39.24	34.49	15	5	-9	88.76	91.92
13	5	-17	53.17	52.03	14	4	-4	260.67	251.27	15	5	-8	91.22	86.38
13	5	-15	40.52	41.40	14	4	-2	78.67	75.86	15	5	-7	90.60	92.13
13	5	-13	36.78	37.48	14	4	-1	36.56	45.15	15	5	-5	43.10	43.21

15	5	-3	47.97	53.04	17	1	-3	27.67	31.69	20	0	-6	70.65	65.23
15	7	-11	89.07	92.79	17	1	-1	67.65	69.26	20	0	-4	134.05	128.29
15	7	-10	57.41	47.15	17	1	2	65.02	65.69	20	0	-2	79.84	73.67
15	7	-9	42.28	46.87	17	1	3	44.32	44.32	20	2	-6	79.86	79.32
15	7	-5	71.76	74.63	17	3	-12	61.13	54.51	20	4	-8	78.28	74.85
15	7	-4	58.31	56.75	17	3	-11	82.53	79.72	20	4	-7	37.32	30.09
15	7	-3	31.20	35.84	17	3	-8	90.50	87.07	20	4	-5	39.58	38.80
15	7	-1	64.42	69.83	17	3	-7	124.88	129.11	21	1	-9	43.27	34.13
15	7	1	44.46	53.70	17	3	-6	94.49	86.57					
15	9	-7	47.31	51.55	17	3	-1	57.16	66.71					
16	0	-16	90.55	77.92	17	3	2	61.19	63.15					
16	0	-13	188.14	182.31	17	5	-15	28.63	26.30					
16	0	-10	228.76	194.70	17	5	-13	36.25	41.46					
16	0	-8	71.33	74.63	17	5	-11	28.43	23.01					
16	0	-6	60.27	37.92	17	5	-9	53.24	52.67					
16	0	-2	136.93	141.57	17	5	-7	39.09	40.15					
16	0	0	172.72	170.96	17	5	-5	98.27	103.74					
16	0	2	95.97	97.82	17	5	-4	78.46	73.18					
16	0	4	102.05	116.77	17	5	-3	35.00	37.09					
16	2	-14	113.18	101.37	17	5	-1	44.65	47.53					
16	2	-12	54.98	44.46	17	7	-11	55.49	57.99					
16	2	-11	54.82	50.78	17	7	-9	56.95	52.02					
16	2	-7	26.58	19.68	17	7	-7	89.54	96.90					
16	2	-4	163.18	140.88	18	0	-12	130.68	105.17					
16	2	3	40.39	43.68	18	0	-8	169.28	165.22					
16	2	4	57.23	60.83	18	0	-6	167.74	148.39					
16	4	-16	72.56	62.54	18	0	-4	93.92	90.22					
16	4	-13	36.10	38.72	18	0	-2	62.79	34.44					
16	4	-12	121.84	122.97	18	0	2	108.90	112.58					
16	4	-10	160.43	144.41	18	2	-10	117.39	106.34					
16	4	-9	34.61	27.26	18	2	-9	27.01	27.04					
16	4	-8	60.71	59.03	18	2	-7	44.59	43.41					
16	4	-6	57.87	30.81	18	2	-3	35.10	20.37					
16	4	-5	46.81	43.15	18	2	0	100.44	94.28					
16	4	-3	54.76	56.19	18	4	-12	96.03	84.11					
16	4	-2	101.49	109.51	18	4	-9	29.04	43.24					
16	4	0	134.34	135.80	18	4	-8	122.06	125.39					
16	4	2	71.55	72.52	18	4	-6	127.03	108.43					
16	4	3	31.98	34.40	18	4	-5	28.06	34.74					
16	6	-14	63.85	58.54	18	4	-4	66.27	71.25					
16	6	-11	93.12	98.22	18	4	-1	30.81	34.85					
16	6	-7	35.20	43.94	18	6	-10	57.99	55.35					
16	6	-4	76.46	62.08	18	6	-9	51.76	52.38					
16	6	-1	54.08	50.65	18	6	-7	78.56	84.89					
16	6	1	30.58	18.35	19	1	-15	42.06	34.89					
16	8	-7	34.09	18.02	19	1	-14	53.72	39.39					
16	8	-5	40.25	46.33	19	1	-7	61.98	62.74					
16	8	-3	46.14	54.89	19	1	-4	97.90	95.29					
17	1	-15	30.22	22.58	19	1	-3	42.89	53.17					
17	1	-13	26.51	24.91	19	1	-2	65.68	64.06					
17	1	-12	56.40	46.68	19	1	-1	54.35	60.39					
17	1	-11	59.84	60.78	19	3	-13	37.87	33.88					
17	1	-9	39.04	38.39	19	3	-7	78.89	76.30					
17	1	-8	82.22	79.06	19	3	-5	41.69	36.22					
17	1	-7	100.07	100.13	19	3	-4	105.30	97.36					
17	1	-6	106.04	100.66	19	3	-3	74.13	88.07					
17	1	-5	79.09	80.17	19	5	-11	45.91	36.40					
17	1	-4	105.86	93.56	20	0	-8	95.33	92.61					

5.1.2 Strukturfaktortabelle zum α-$SeBr_4$

In dieser Tabelle sind die gemessenen den berechneten Strukturfaktoren gegenübergestellt. Die Tabelle enthält jeweils die Indizes h, k, l sowie F_{obs} und F_{calc}.

0	0	2	10.15	183.59	0	1	30	47.67	28.17	0	2	33	70.24	20.66
0	0	4	78.87	150.06	0	1	31	48.54	71.62	0	2	34	52.38	75.26
0	0	6	309.56	380.45	0	1	32	49.65	46.65	0	2	35	53.22	13.38
0	0	8	66.17	41.15	0	1	33	126.76	86.50	0	2	36	54.56	15.62
0	0	10	1174.68	1333.03	0	1	34	136.29	111.96	0	2	37	55.90	37.75
0	0	12	138.05	140.35	0	1	35	110.51	76.22	0	2	38	77.15	88.07
0	0	14	69.49	68.02	0	1	36	54.37	49.45	0	3	0	74.66	10.15
0	0	16	496.52	399.32	0	1	37	79.57	18.98	0	3	1	106.18	86.17
0	0	18	158.43	156.74	0	1	38	56.46	29.31	0	3	2	85.62	33.61
0	0	20	1367.25	1188.97	0	1	39	84.94	62.78	0	3	3	91.10	60.67
0	0	22	488.13	418.06	0	2	0	48.74	39.79	0	3	4	86.58	88.13
0	0	24	41.95	58.33	0	2	1	83.12	54.73	0	3	5	35.99	27.77
0	0	26	278.51	196.97	0	2	2	64.85	72.10	0	3	6	65.41	72.47
0	0	28	98.60	105.35	0	2	3	150.12	177.32	0	3	7	225.72	220.95
0	0	30	171.47	158.31	0	2	4	255.84	290.12	0	3	8	95.30	15.42
0	1	0	21.05	99.65	0	2	5	95.13	105.04	0	3	9	66.64	23.31
0	1	2	185.77	214.63	0	2	6	54.88	89.17	0	3	10	237.93	294.98
0	1	3	30.15	46.01	0	2	7	54.27	20.01	0	3	11	31.75	35.28
0	1	4	30.63	65.51	0	2	8	55.35	74.29	0	3	12	32.44	87.23
0	1	5	58.87	53.63	0	2	9	78.64	141.79	0	3	13	104.75	134.88
0	1	6	42.91	56.86	0	2	10	167.68	181.90	0	3	14	101.37	100.11
0	1	7	82.27	114.91	0	2	11	30.18	47.80	0	3	15	34.50	24.89
0	1	8	67.05	48.31	0	2	12	87.63	119.92	0	3	16	260.87	261.04
0	1	9	62.40	94.34	0	2	13	88.32	116.67	0	3	17	101.25	130.19
0	1	10	43.33	31.39	0	2	14	76.28	71.75	0	3	18	36.93	32.30
0	1	11	39.10	74.46	0	2	15	32.55	63.54	0	3	19	38.51	53.26
0	1	12	38.73	68.70	0	2	16	96.16	114.17	0	3	20	73.23	110.90
0	1	13	93.16	97.80	0	2	17	175.31	152.56	0	3	21	76.27	30.97
0	1	14	110.20	90.58	0	2	18	77.14	41.09	0	3	22	42.88	37.76
0	1	15	32.08	86.14	0	2	19	36.92	86.04	0	3	23	41.83	42.59
0	1	16	70.44	114.29	0	2	20	44.65	16.06	0	3	24	63.18	27.70
0	1	17	112.39	70.67	0	2	20	47.23	16.06	0	3	25	52.67	56.67
0	1	18	244.88	249.67	0	2	20	38.04	16.06	0	3	26	58.96	17.53
0	1	19	274.80	185.33	0	2	21	39.17	22.75	0	3	27	155.85	138.06
0	1	20	37.75	30.36	0	2	22	125.32	101.77	0	3	28	89.67	103.82
0	1	20	37.94	30.36	0	2	23	130.96	130.54	0	3	29	47.29	44.55
0	1	21	118.14	101.77	0	2	24	105.88	124.21	0	3	30	82.58	85.89
0	1	22	97.03	103.22	0	2	25	43.31	60.25	0	3	31	49.52	38.10
0	1	23	80.19	63.44	0	2	26	159.78	116.40	0	3	32	68.82	77.78
0	1	24	83.40	68.71	0	2	27	131.04	96.77	0	3	33	51.65	65.85
0	1	25	51.79	19.97	0	2	28	105.11	80.62	0	3	34	52.71	19.14
0	1	26	82.03	69.10	0	2	29	143.98	103.09	0	3	35	53.78	8.29
0	1	27	44.84	38.83	0	2	30	187.96	141.86	0	3	36	136.96	82.30
0	1	28	78.37	50.09	0	2	31	49.49	50.15	0	3	37	112.25	87.24
0	1	29	122.34	84.80	0	2	32	49.94	36.52	0	3	38	57.34	46.14

0	4	0	89.87	61.51	0	5	24	43.84	69.86	0	7	14	203.71	229.73
0	4	1	276.96	312.22	0	5	25	50.96	28.38	0	7	15	97.57	91.22
0	4	2	305.79	306.02	0	5	26	57.44	47.33	0	7	16	202.26	239.79
0	4	3	135.81	145.73	0	5	27	70.66	68.24	0	7	17	119.62	162.32
0	4	4	96.25	71.69	0	5	28	128.63	139.39	0	7	18	118.21	125.18
0	4	5	103.25	110.06	0	5	29	167.87	151.96	0	7	19	83.24	109.03
0	4	6	184.18	187.88	0	5	30	55.50	22.78	0	7	20	47.52	16.80
0	4	7	165.02	199.11	0	5	31	63.33	15.80	0	7	21	98.83	142.75
0	4	8	149.35	87.57	0	5	32	51.81	20.12	0	7	22	81.92	110.16
0	4	9	81.01	42.64	0	5	33	53.12	29.74	0	7	23	46.77	58.36
0	4	10	114.44	52.09	0	5	34	60.57	45.43	0	7	24	152.65	181.02
0	4	11	44.49	19.55	0	5	35	109.11	57.71	0	7	25	93.14	121.03
0	4	12	64.03	45.46	0	6	0	102.16	95.12	0	7	26	113.43	147.20
0	4	13	66.03	82.02	0	6	1	132.88	148.80	0	7	27	106.11	112.81
0	4	14	172.89	178.87	0	6	2	187.45	174.60	0	7	28	64.39	29.70
0	4	15	168.04	225.13	0	6	3	258.62	283.79	0	7	29	50.69	69.36
0	4	16	97.42	123.94	0	6	4	221.60	266.66	0	7	30	51.69	58.92
0	4	17	87.73	142.74	0	6	5	118.61	109.55	0	7	31	135.80	134.91
0	4	18	249.33	299.09	0	6	6	30.46	15.75	0	8	0	54.97	48.27
0	4	19	208.17	253.18	0	6	7	79.97	72.88	0	8	1	77.00	136.79
0	4	20	40.16	58.65	0	6	8	86.30	65.52	0	8	2	113.06	124.87
0	4	21	68.79	91.88	0	6	9	40.44	66.67	0	8	3	43.92	54.85
0	4	22	41.55	51.75	0	6	10	77.12	36.84	0	8	4	57.35	66.22
0	4	23	83.55	104.90	0	6	11	46.93	86.56	0	8	5	59.51	24.49
0	4	24	114.15	118.71	0	6	12	53.24	74.77	0	8	6	104.31	126.94
0	4	25	69.09	27.54	0	6	13	40.61	63.23	0	8	7	94.92	86.60
0	4	26	44.93	48.86	0	6	14	52.27	50.89	0	8	8	92.22	120.32
0	4	27	134.20	94.40	0	6	15	41.45	30.43	0	8	9	52.24	128.30
0	4	28	46.52	45.43	0	6	16	41.93	44.38	0	8	10	95.39	78.47
0	4	29	86.95	73.43	0	6	17	111.75	100.89	0	8	11	55.34	78.28
0	4	30	48.74	54.54	0	6	18	67.65	29.33	0	8	12	78.71	25.18
0	4	31	71.17	55.43	0	6	19	143.42	182.16	0	8	13	78.79	57.79
0	4	32	62.75	48.26	0	6	20	129.02	151.94	0	8	14	45.35	37.27
0	4	33	97.16	55.80	0	6	21	43.86	41.21	0	8	15	66.64	87.98
0	4	34	206.16	147.44	0	6	22	121.08	141.50	0	8	16	86.18	83.54
0	4	35	155.16	140.19	0	6	23	161.00	204.58	0	8	17	92.68	43.33
0	4	36	91.27	71.69	0	6	24	84.79	127.68	0	8	18	97.93	126.94
0	5	0	61.98	127.22	0	6	25	147.09	158.50	0	8	19	93.07	104.05
0	5	1	326.48	352.71	0	6	26	46.85	63.24	0	8	20	78.30	15.93
0	5	2	180.02	193.29	0	6	27	47.17	39.49	0	8	21	63.01	73.54
0	5	3	47.42	75.87	0	6	28	114.15	134.82	0	8	22	48.36	45.17
0	5	4	86.42	93.68	0	6	29	49.28	74.58	0	8	23	48.85	42.97
0	5	5	41.69	66.31	0	6	30	50.68	14.05	0	8	24	49.30	37.28
0	5	6	116.05	119.09	0	6	31	68.29	27.22	0	8	25	49.77	32.08
0	5	7	107.61	154.76	0	6	32	52.90	40.55	0	8	26	50.60	48.84
0	5	8	157.77	161.18	0	6	33	78.99	75.44	0	8	27	107.43	49.40
0	5	9	207.31	222.50	0	7	0	46.69	50.47	0	8	28	71.70	98.64
0	5	10	74.75	62.67	0	7	1	187.86	176.70	0	9	0	112.60	98.57
0	5	11	87.99	121.04	0	7	2	89.75	79.64	0	9	1	46.49	36.31
0	5	12	79.06	76.06	0	7	3	141.61	169.23	0	9	2	46.25	55.65
0	5	13	138.71	121.96	0	7	4	251.60	285.20	0	9	3	46.52	60.83
0	5	14	84.17	77.06	0	7	5	152.26	176.51	0	9	4	46.86	51.11
0	5	15	85.78	103.60	0	7	6	338.58	371.51	0	9	5	46.69	19.52
0	5	16	39.76	58.55	0	7	7	161.44	153.34	0	9	6	81.44	83.16
0	5	17	99.92	91.00	0	7	8	151.72	142.73	0	9	7	46.62	24.66
0	5	18	236.22	251.12	0	7	9	199.75	209.42	0	9	8	52.75	55.87
0	5	19	202.18	239.14	0	7	10	87.47	123.80	0	9	9	50.18	39.53
0	5	21	109.65	135.21	0	7	11	266.81	289.17	0	9	10	84.72	31.78
0	5	22	42.66	65.52	0	7	12	139.61	151.13	0	9	11	47.15	51.13
0	5	23	69.24	103.02	0	7	13	77.03	93.43	0	9	12	62.80	85.68

0	9	13	61.86	45.39	1	1	-6	137.95	110.15	1	2	0	36.93	63.89
0	9	14	47.96	84.61	1	1	-4	132.16	76.22	1	2	1	149.83	91.57
0	9	15	48.28	18.67	1	1	0	49.98	177.65	1	2	2	154.58	166.64
0	9	16	61.40	121.97	1	1	2	112.63	193.31	1	2	3	208.92	183.82
0	9	17	75.76	53.46	1	1	4	561.47	571.94	1	2	4	199.02	194.27
0	9	18	54.21	2.41	1	1	6	92.08	89.56	1	2	5	770.91	816.28
0	9	19	58.29	43.79	1	1	8	287.80	257.99	1	2	6	962.93	1003.93
0	9	20	49.83	9.94	1	1	10	31.84	88.55	1	2	7	336.47	307.11
0	9	21	50.46	20.60	1	1	12	108.60	114.32	1	2	8	276.27	210.57
0	9	22	66.09	21.32	1	1	14	74.62	32.32	1	2	9	517.50	423.89
0	9	23	57.16	35.02	1	1	16	65.37	42.21	1	2	10	194.00	223.67
0	9	24	51.64	10.16	1	1	18	57.20	68.49	1	2	11	219.29	225.49
0	10	0	75.59	3.73	1	1	20	282.08	308.12	1	2	12	323.87	327.38
0	10	1	79.78	76.50	1	1	22	39.29	31.53	1	2	13	169.27	192.23
0	10	2	76.75	121.15	1	1	24	424.21	424.23	1	2	14	48.68	34.11
0	10	3	49.65	46.94	1	1	26	77.87	79.64	1	2	15	337.47	362.01
0	10	4	94.69	132.29	1	1	28	45.25	49.63	1	2	16	361.74	383.21
0	10	5	120.25	140.23	1	1	30	62.20	58.24	1	2	17	108.46	129.90
0	10	6	49.81	58.55	1	1	32	49.47	30.68	1	2	18	119.03	95.45
0	10	7	52.32	60.31	1	1	34	84.96	105.81	1	2	19	201.10	182.49
0	10	8	87.09	89.61	1	1	36	54.74	72.06	1	2	20	56.04	77.15
0	10	9	102.32	80.56	1	1	38	74.97	39.14	1	2	21	54.49	104.07
0	10	10	49.94	102.42	1	2	-38	58.82	31.27	1	2	22	89.32	107.28
0	10	11	110.85	135.57	1	2	-37	175.42	138.53	1	2	23	40.63	35.32
0	10	12	76.29	38.51	1	2	-36	181.69	136.28	1	2	24	88.19	97.35
0	10	13	76.13	32.03	1	2	-35	109.46	109.76	1	2	25	370.39	368.88
0	10	14	55.16	28.28	1	2	-34	124.89	81.76	1	2	26	377.28	366.02
0	10	15	50.70	79.53	1	2	-33	67.84	89.77	1	2	27	162.80	150.26
0	10	16	65.22	80.93	1	2	-32	196.46	148.64	1	2	28	78.57	88.98
0	10	17	51.45	39.74	1	2	-31	274.69	201.78	1	2	29	78.40	89.99
0	10	18	51.44	36.20	1	2	-30	252.12	242.26	1	2	30	65.14	97.87
0	10	19	93.41	29.41	1	2	-29	138.99	88.08	1	2	31	200.35	145.37
0	11	0	52.33	48.06	1	2	-28	58.44	32.55	1	2	32	139.36	119.04
0	11	1	81.78	50.41	1	2	-27	65.55	64.48	1	2	33	78.09	65.00
0	11	2	88.61	26.87	1	2	-26	104.47	86.45	1	2	34	51.97	60.18
0	11	3	56.26	72.78	1	2	-25	213.04	228.83	1	2	35	194.64	146.41
0	11	4	98.56	72.35	1	2	-24	264.82	273.71	1	2	36	170.63	133.44
0	11	5	52.38	41.87	1	2	-23	80.97	75.80	1	2	37	81.66	26.06
0	11	6	52.57	30.28	1	2	-22	172.48	185.96	1	2	38	103.94	79.72
0	11	7	52.66	110.78	1	2	-21	118.31	133.98	1	3	-37	68.85	41.88
0	11	8	94.23	79.61	1	2	-20	39.48	54.82	1	3	-36	72.97	54.54
0	11	9	69.23	92.76	1	2	-19	56.12	48.47	1	3	-35	196.36	126.06
0	11	10	52.67	58.34	1	2	-18	195.73	211.26	1	3	-34	145.43	126.15
0	11	11	53.17	74.78	1	2	-17	209.53	265.23	1	3	-33	52.22	23.98
1	1	-38	116.86	46.24	1	2	-16	260.11	242.33	1	3	-32	51.24	74.67
1	1	-36	152.11	102.63	1	2	-15	535.33	498.07	1	3	-31	100.79	98.04
1	1	-34	133.89	101.06	1	2	-14	627.33	588.34	1	3	-30	48.36	25.27
1	1	-32	50.81	57.27	1	2	-13	271.37	249.54	1	3	-29	99.46	72.81
1	1	-30	116.79	108.61	1	2	-12	393.76	358.15	1	3	-28	45.47	17.91
1	1	-28	265.09	229.49	1	2	-11	589.43	538.33	1	3	-27	56.65	50.66
1	1	-26	70.64	57.13	1	2	-10	510.03	462.94	1	3	-26	65.74	38.68
1	1	-24	99.23	94.50	1	2	-9	72.26	70.80	1	3	-25	43.35	34.37
1	1	-22	137.23	145.09	1	2	-8	191.72	211.14	1	3	-24	51.99	53.38
1	1	-20	93.98	83.77	1	2	-7	218.44	191.19	1	3	-23	79.34	57.34
1	1	-18	259.04	229.17	1	2	-6	173.81	110.94	1	3	-22	42.66	56.25
1	1	-16	115.57	58.22	1	2	-5	570.41	469.33	1	3	-21	89.41	84.61
1	1	-14	32.31	74.34	1	2	-4	620.87	532.62	1	3	-20	97.72	74.42
1	1	-12	329.27	324.14	1	2	-3	235.68	145.41	1	3	-19	176.42	161.05
1	1	-10	168.25	188.54	1	2	-2	293.23	216.98	1	3	-18	158.46	180.53
1	1	-8	87.36	85.53	1	2	-1	414.09	282.32	1	3	-17	56.30	81.21

1	3-16	121.82	136.70	1	4-30	165.89	174.77	1	4 30	156.31	155.55
1	3-15	200.04	197.92	1	4-29	76.85	118.31	1	4 31	79.25	129.37
1	3-14	172.24	144.59	1	4-28	75.60	95.87	1	4 32	119.00	44.60
1	3-13	192.48	185.49	1	4-27	45.70	57.24	1	4 33	87.47	83.64
1	3-12	76.63	76.06	1	4-26	45.21	66.95	1	4 34	53.13	24.75
1	3-11	154.33	117.50	1	4-25	119.00	101.68	1	4 35	78.55	52.04
1	3-10	33.74	29.15	1	4-24	45.48	110.03	1	4 36	99.42	117.93
1	3 -9	85.97	96.81	1	4-23	45.46	55.41	1	5-34	84.23	74.21
1	3 -8	98.89	54.24	1	4-22	75.63	100.55	1	5-33	77.35	55.45
1	3 -7	149.43	73.16	1	4-21	340.65	361.24	1	5-32	87.96	83.91
1	3 -6	85.71	53.81	1	4-20	288.81	279.85	1	5-31	70.70	84.78
1	3 -5	78.68	79.75	1	4-19	288.34	297.41	1	5-30	60.57	39.40
1	3 -4	59.51	34.85	1	4-18	58.97	74.98	1	5-29	101.56	111.81
1	3 -3	80.35	72.08	1	4-17	197.83	183.88	1	5-28	144.33	123.21
1	3 -2	32.90	57.09	1	4-16	175.07	175.15	1	5-27	130.12	110.65
1	3 -1	134.03	175.22	1	4-15	69.77	106.46	1	5-26	105.36	140.32
1	3 0	61.78	86.06	1	4-14	39.00	49.28	1	5-25	46.79	57.51
1	3 1	162.37	168.36	1	4-13	70.40	34.67	1	5-24	69.56	67.38
1	3 2	166.71	176.78	1	4-12	91.34	134.27	1	5-23	70.73	89.80
1	3 3	71.11	78.04	1	4-11	310.30	306.11	1	5-22	133.92	129.96
1	3 4	152.60	178.75	1	4-10	417.10	335.08	1	5-21	58.34	103.90
1	3 5	31.10	22.55	1	4 -9	321.71	280.45	1	5-20	130.35	143.10
1	3 6	87.15	71.54	1	4 -8	178.98	106.74	1	5-19	43.58	32.76
1	3 7	237.78	310.06	1	4 -7	160.22	119.89	1	5-18	146.71	138.20
1	3 8	232.53	198.52	1	4 -6	105.02	102.76	1	5-17	42.78	13.96
1	3 9	62.75	94.43	1	4 -5	185.40	128.50	1	5-16	42.38	54.70
1	3 10	160.24	151.52	1	4 -4	33.96	46.83	1	5-15	55.21	26.17
1	3 11	164.28	122.39	1	4 -3	231.01	163.97	1	5-14	83.30	46.42
1	3 12	107.96	108.56	1	4 -2	92.26	59.58	1	5-13	40.85	72.53
1	3 13	76.58	87.34	1	4 -1	520.54	469.72	1	5-12	109.85	106.43
1	3 14	143.04	160.93	1	4 0	753.71	708.56	1	5-11	190.50	190.54
1	3 15	60.16	11.57	1	4 1	529.48	563.57	1	5-10	139.58	140.58
1	3 16	37.14	34.63	1	4 2	130.62	113.75	1	5 -9	60.92	102.60
1	3 17	37.76	29.28	1	4 3	106.27	131.56	1	5 -8	150.86	153.13
1	3 18	110.45	116.21	1	4 4	33.62	20.06	1	5 -7	65.89	51.18
1	3 19	61.13	112.52	1	4 5	146.80	137.83	1	5 -6	37.91	60.74
1	3 20	47.13	34.13	1	4 6	39.71	26.77	1	5 -5	172.52	167.89
1	3 21	40.69	47.29	1	4 7	76.97	121.42	1	5 -4	214.96	164.21
1	3 22	79.82	82.31	1	4 8	126.01	67.53	1	5 -3	157.31	151.66
1	3 23	78.11	71.57	1	4 9	305.63	344.04	1	5 -2	36.92	43.05
1	3 24	76.88	76.68	1	4 10	366.93	336.69	1	5 -1	134.46	174.92
1	3 25	96.86	95.94	1	4 11	282.74	285.90	1	5 0	163.79	189.69
1	3 26	43.96	50.10	1	4 12	40.76	96.48	1	5 1	94.69	69.47
1	3 27	132.75	131.70	1	4 13	92.28	112.84	1	5 2	184.07	195.14
1	3 28	130.23	113.98	1	4 14	38.00	10.07	1	5 3	90.25	96.12
1	3 29	70.26	23.98	1	4 15	76.21	97.13	1	5 4	132.83	122.63
1	3 30	47.76	60.94	1	4 16	207.17	231.53	1	5 5	41.30	66.10
1	3 31	54.37	18.93	1	4 17	119.61	129.31	1	5 6	155.80	144.46
1	3 32	107.34	97.44	1	4 18	40.70	40.23	1	5 7	69.67	52.66
1	3 33	98.54	115.26	1	4 19	181.64	206.13	1	5 8	37.91	9.85
1	3 34	167.38	157.37	1	4 20	347.58	359.33	1	5 9	160.18	145.40
1	3 35	53.86	40.35	1	4 21	309.87	343.13	1	5 10	143.87	160.03
1	3 36	54.67	19.76	1	4 22	42.58	49.06	1	5 11	43.44	7.44
1	3 37	56.25	29.17	1	4 23	136.82	125.21	1	5 12	56.14	43.77
1	4-36	103.29	69.88	1	4 24	47.64	24.62	1	5 13	65.97	39.06
1	4-35	100.20	57.90	1	4 25	44.09	48.64	1	5 14	40.66	57.23
1	4-34	74.98	47.78	1	4 26	44.67	48.10	1	5 15	70.13	133.30
1	4-33	52.29	22.58	1	4 27	79.50	89.54	1	5 16	93.14	81.74
1	4-32	51.20	67.18	1	4 28	110.59	136.73	1	5 17	87.68	83.50
1	4-31	97.72	106.31	1	4 29	163.57	180.83	1	5 18	84.45	80.03

1	5	19	112.91	79.92	1	6	22	46.20	101.06	1	7	20	84.54	62.47
1	5	20	43.26	64.70	1	6	23	46.51	108.51	1	7	21	70.71	47.93
1	5	21	114.90	135.76	1	6	24	48.97	44.28	1	7	22	61.72	59.08
1	5	22	166.15	144.10	1	6	25	47.43	53.66	1	7	23	57.06	39.64
1	5	23	117.23	110.33	1	6	26	48.03	66.03	1	7	24	108.81	95.57
1	5	24	45.05	57.24	1	6	27	61.45	61.92	1	7	25	127.17	113.58
1	5	25	45.65	23.46	1	6	28	49.26	93.89	1	7	26	50.21	20.38
1	5	26	59.00	14.47	1	6	29	57.69	44.67	1	7	27	50.22	20.72
1	5	27	58.15	29.90	1	6	30	62.06	39.52	1	7	28	51.04	59.54
1	5	28	47.63	74.23	1	6	31	51.59	24.95	1	7	29	51.96	32.20
1	5	29	66.64	68.30	1	6	32	90.78	67.65	1	8	26	53.30	9.95
1	5	30	109.11	71.01	1	7	29	52.74	45.60	1	8	25	52.92	47.42
1	5	31	69.26	10.13	1	7	28	52.24	47.81	1	8	24	64.42	8.42
1	5	32	51.51	34.42	1	7	27	51.52	39.52	1	8	23	62.63	85.25
1	5	33	53.04	21.68	1	7	26	68.38	41.41	1	8	22	85.92	91.67
1	5	34	53.97	69.77	1	7	25	79.87	52.97	1	8	21	56.77	34.48
1	6	32	52.66	1.55	1	7	24	50.00	59.34	1	8	20	73.02	120.89
1	6	31	56.45	43.15	1	7	23	105.71	113.43	1	8	19	51.76	45.24
1	6	30	118.61	157.95	1	7	22	129.92	130.87	1	8	18	49.87	69.37
1	6	29	120.56	157.91	1	7	21	48.53	78.27	1	8	17	107.55	102.64
1	6	28	54.83	88.95	1	7	20	48.09	55.52	1	8	16	101.99	55.79
1	6	27	67.38	30.02	1	7	19	47.63	21.32	1	8	15	114.87	85.74
1	6	26	103.25	104.19	1	7	18	47.29	37.77	1	8	14	105.01	134.71
1	6	25	48.46	39.26	1	7	17	111.03	114.00	1	8	13	87.82	110.52
1	6	24	47.67	30.54	1	7	16	156.08	104.77	1	8	12	73.83	109.83
1	6	23	77.51	93.03	1	7	15	163.87	157.36	1	8	11	95.93	77.94
1	6	22	86.68	62.45	1	7	14	77.32	84.31	1	8	10	79.34	76.22
1	6	21	46.37	45.56	1	7	13	151.96	157.66	1	8	9	46.91	16.23
1	6	20	58.35	69.07	1	7	12	152.26	144.32	1	8	8	100.67	60.60
1	6	19	45.55	89.68	1	7	11	123.75	125.00	1	8	7	119.55	148.79
1	6	8	107.70	117.02	1	7	10	132.06	133.48	1	8	6	64.11	56.52
1	6	7	86.82	70.17	1	7	9	114.23	136.52	1	8	5	46.55	110.93
1	6	6	45.82	46.30	1	7	8	150.25	143.20	1	8	4	46.10	24.06
1	6	5	40.83	35.34	1	7	7	76.62	74.31	1	8	3	90.70	64.68
1	6	4	100.62	109.33	1	7	6	109.63	100.74	1	8	2	166.15	179.70
1	6	3	91.14	93.31	1	7	5	43.55	33.37	1	8	1	96.34	120.26
1	6	2	60.47	71.48	1	7	4	43.60	34.50	1	8	0	112.09	105.71
1	6	1	40.36	61.20	1	7	3	232.45	254.51	1	8	1	45.83	10.05
1	6	0	76.43	85.27	1	7	2	138.98	150.94	1	8	2	45.78	101.36
1	6	1	63.09	85.63	1	7	1	43.20	15.18	1	8	3	106.19	70.81
1	6	2	103.77	107.37	1	7	0	142.74	143.03	1	8	4	93.20	91.32
1	6	3	40.11	59.94	1	7	1	78.11	74.27	1	8	5	64.30	102.86
1	6	4	87.30	123.31	1	7	2	71.81	43.77	1	8	6	81.64	88.88
1	6	5	104.04	95.75	1	7	3	113.81	98.02	1	8	7	57.25	57.35
1	6	6	174.14	206.60	1	7	4	89.35	81.73	1	8	8	112.36	94.80
1	6	7	170.61	189.87	1	7	5	213.95	224.51	1	8	9	137.95	165.22
1	6	8	101.49	106.37	1	7	6	67.46	43.83	1	8	10	169.10	189.29
1	6	9	75.59	75.99	1	7	7	69.55	96.21	1	8	11	64.83	55.55
1	6	10	41.40	33.77	1	7	8	71.44	95.89	1	8	12	46.74	18.01
1	6	11	129.29	110.73	1	7	9	111.34	108.25	1	8	13	105.88	133.95
1	6	12	126.67	131.71	1	7	10	114.69	156.90	1	8	14	85.39	99.98
1	6	13	115.90	102.30	1	7	11	156.96	169.87	1	8	15	142.23	157.39
1	6	14	58.98	34.92	1	7	12	136.64	141.35	1	8	16	68.39	83.60
1	6	15	42.99	23.56	1	7	13	140.63	148.98	1	8	17	48.09	24.50
1	6	16	78.45	63.65	1	7	14	130.58	102.92	1	8	18	94.89	189.81
1	6	17	64.61	54.84	1	7	15	55.27	54.50	1	8	19	72.39	75.88
1	6	18	55.56	77.45	1	7	16	167.97	177.64	1	8	20	49.43	75.44
1	6	19	44.52	64.21	1	7	17	201.35	222.67	1	8	21	69.35	17.55
1	6	20	94.64	70.08	1	7	18	92.35	81.47	1	8	22	64.31	61.63
1	6	21	74.42	87.64	1	7	19	69.38	84.68	1	8	23	50.77	35.34

1	8	24	56.80	23.37	1	10	-2	51.26	18.66	2	3-31	90.62	19.95
1	8	25	51.63	92.80	1	10	-1	82.01	40.38	2	3-30	48.16	33.87
	8	26	52.33	55.90	1	10	0	51.26	17.50	2	3-29	68.54	54.31
1	9	21	53.27	35.81	1	10	1	55.58	22.16	2	3-28	89.86	92.77
1	9	20	53.01	30.36	1	10	2	52.62	67.01	2	3-27	46.15	46.71
1	9	19	156.67	130.95	1	10	3	51.33	60.34	2	3-26	45.45	43.94
1	9	18	112.34	129.42	1	10	4	70.69	6.81	2	3-25	45.88	64.32
1	9	17	51.80	50.23	1	10	5	66.26	70.26	2	3-24	44.16	56.37
1	9	16	121.95	115.17	1	10	6	108.05	79.69	2	3-23	104.73	95.88
1	9	15	89.12	94.30	1	10	7	51.56	58.16	2	3-22	212.80	230.56
1	9	14	50.91	75.08	1	10	8	51.65	37.97	2	3-21	100.93	108.77
1	9	13	50.66	70.87	1	10	9	84.68	47.55	2	3-20	95.11	83.33
1	9	12	60.35	94.83	1	10	10	51.93	61.54	2	3-19	110.82	116.26
1	9	11	90.11	65.87	1	10	11	52.31	41.17	2	3-18	49.47	44.29
1	9	10	88.13	78.66	1	10	12	76.46	67.84	2	3-17	183.01	148.74
1	9	-9	161.81	115.67	1	10	13	52.19	46.63	2	3-16	160.43	175.92
1	9	-8	177.13	192.84	1	10	14	52.53	72.37	2	3-15	45.95	47.57
1	9	-7	65.16	81.27	1	10	15	53.01	51.92	2	3-14	106.11	84.41
1	5	-6	199.60	207.43	2	2-36		106.69	65.11	2	3-13	280.78	232.83
1	9	-5	88.91	110.11	2	2-34		117.98	97.69	2	3-12	97.97	94.97
1	9	-4	90.61	101.68	2	2-32		111.89	87.67	2	3-11	209.18	162.59
1	9	-3	61.59	47.53	2	2-30		47.09	60.60	2	3-10	140.00	90.78
1	9	-2	48.61	62.88	2	2-28		45.62	83.44	2	3	-9	57.31	31.43
1	9	-1	48.46	82.65	2	2-26		100.22	58.84	2	3	-8	112.75	133.81
1	9	0	61.06	79.70	2	2-24		108.46	78.08	2	3	-7	136.18	165.12
1	9	1	186.69	173.11	2	2-22		132.08	128.18	2	3	-6	167.88	120.50
1	9	2	90.51	136.77	2	2-20		135.92	175.91	2	3	-5	93.27	82.24
1	9	3	48.55	29.96	2	2-18		128.99	124.52	2	3	-4	74.63	46.14
1	9	4	80.50	72.07	2	2-16		155.26	122.30	2	3	-3	96.32	93.66
1	9	5	104.40	96.42	2	2-14		197.14	189.99	2	3	-2	90.84	82.74
1	9	6	115.72	124.35	2	2-12		440.89	404.07	2	3	-1	32.95	60.48
1	9	7	85.23	94.82	2	2-10		162.70	153.40	2	3	0	78.51	66.46
1	9	8	108.61	106.90	2	2	-8	154.40	174.82	2	3	1	116.25	115.30
1	9	9	48.95	37.65	2	2	-6	66.57	39.87	2	3	2	159.41	166.81
1	9	10	49.15	61.12	2	2	-4	32.80	32.47	2	3	3	185.81	187.95
1	9	11	121.82	126.50	2	2	-2	142.09	190.96	2	3	4	244.29	230.48
1	9	12	147.10	164.19	2	2	0	88.88	92.93	2	3	5	73.76	48.76
1	9	13	67.51	84.39	2	2	2	60.08	65.18	2	3	6	33.73	14.30
1	9	14	111.56	145.80	2	2	4	304.24	280.92	2	3	7	206.23	169.86
1	9	15	50.27	62.79	2	2	6	115.35	94.23	2	3	8	61.74	78.80
1	9	16	57.41	51.05	2	2	8	201.46	248.21	2	3	9	276.00	336.30
1	9	17	78.06	76.22	2	2	10	32.93	82.93	2	3	10	337.86	329.55
1	9	18	51.03	63.15	2	2	12	217.16	233.64	2	3	11	96.80	75.30
1	9	19	51.39	26.57	2	2	14	142.62	121.11	2	3	12	147.45	168.73
1	9	20	51.99	44.17	2	2	16	106.84	84.50	2	3	13	143.68	164.14
1	9	21	52.43	95.49	2	2	18	127.35	118.63	2	3	14	38.08	63.82
1	9	22	55.68	88.84	2	2	20	89.37	76.57	2	3	15	43.58	33.18
1	10	-15	57.37	51.59	2	2	22	44.87	38.44	2	3	16	39.09	49.23
1	10	-14	95.99	53.68	2	2	24	238.06	268.66	2	3	17	76.25	57.44
1	10	-13	97.76	70.27	2	2	26	61.15	7.17	2	3	18	78.76	82.50
1	10	-12	52.91	77.83	2	2	28	45.23	63.42	2	3	19	87.58	22.76
1	10	-11	76.03	27.22	2	2	30	73.28	35.83	2	3	20	41.59	50.85
1	10	-10	52.48	72.06	2	2	32	49.41	54.34	2	3	21	68.83	76.58
1	10	-9	70.63	75.02	2	2	34	186.84	142.12	2	3	22	42.56	85.74
1	10	-8	52.33	25.07	2	2	36	54.74	16.79	2	3	23	68.65	80.56
1	10	-7	51.94	36.83	2	3	-36	56.02	10.64	2	3	24	43.63	33.73
1	10	-6	61.29	73.77	2	3	-35	54.21	49.48	2	3	25	44.42	115.53
1	10	-5	51.71	31.31	2	3	-34	52.75	54.45	2	3	26	130.87	133.78
1	10	-4	115.69	161.72	2	3	-33	145.58	134.34	2	3	27	100.17	58.64
1	10	-3	51.39	77.83	2	3	-32	61.26	56.48	2	3	28	46.12	27.35

2	3 29	162.48	208.07	2	4 18	153.63	155.39	2	5 9	40.77	57.63
2	3 30	163.20	179.17	2	4 19	42.83	62.06	2	5 10	92.86	115.37
2	3 31	74.46	92.16	2	4 20	67.86	40.15	2	5 11	41.45	68.32
2	3 32	109.01	53.94	2	4 21	84.36	88.72	2	5 12	76.98	99.30
2	3 33	61.36	32.87	2	4 22	250.90	270.06	2	5 13	48.07	132.87
2	3 34	70.06	67.39	2	4 23	107.57	136.39	2	5 14	110.41	67.45
2	3 35	72.41	44.35	2	4 24	175.10	188.59	2	5 15	55.38	78.12
2	3 36	54.70	38.78	2	4 25	138.78	159.68	2	5 16	145.76	118.92
2	4-34	52.90	56.23	2	4 26	46.23	31.29	2	5 17	84.29	93.80
2	4-33	51.45	31.49	2	4 27	72.23	91.40	2	5 18	66.31	93.14
2	4-32	55.07	42.10	2	4 28	55.79	70.81	2	5 19	105.65	97.39
2	4-31	94.31	80.45	2	4 29	48.19	40.85	2	5 20	180.07	198.81
2	4-30	54.34	47.49	2	4 30	63.81	67.09	2	5 21	110.06	106.54
2	4-29	56.15	53.64	2	4 31	95.35	137.70	2	5 22	61.44	65.21
2	4-28	48.48	30.91	2	4 32	145.10	145.26	2	5 23	76.83	96.25
2	4-27	154.65	182.30	2	4 33	52.04	48.86	2	5 24	120.28	204.75
2	4-26	208.67	221.46	2	4 34	71.76	33.38	2	5 25	120.75	190.54
2	4-25	239.25	233.11	2	4 35	106.78	108.81	2	5 26	47.79	27.97
2	4-24	82.72	49.14	2	5-33	91.31	59.76	2	5 27	48.22	10.62
2	4-23	45.11	32.20	2	5-32	52.70	36.62	2	5 28	48.65	41.84
2	4-22	60.78	10.58	2	5-31	81.05	20.74	2	5 29	49.44	29.45
2	4-21	77.93	96.16	2	5-30	103.50	102.37	2	5 30	50.09	22.52
2	4-20	48.85	101.08	2	5-29	50.50	16.73	2	5 31	50.78	69.74
2	4-19	109.67	107.56	2	5-28	131.92	141.52	2	5 32	51.83	31.79
2	4-18	126.60	118.01	2	5-27	49.27	57.82	2	5 33	62.24	78.59
2	4-17	106.62	100.54	2	5-26	71.20	62.75	2	6-30	64.78	91.60
2	4-16	325.38	330.34	2	5-25	50.32	89.02	2	6-29	73.25	96.82
2	4-15	194.72	163.81	2	5-24	47.70	33.89	2	6-28	51.69	4.68
2	4-14	56.80	40.15	2	5-23	70.86	72.71	2	6-27	51.41	44.60
2	4-13	106.83	75.30	2	5-22	65.81	79.96	2	6-26	50.79	30.37
2	4-12	164.72	142.40	2	5-21	77.39	97.69	2	6-25	50.34	56.55
2	4-11	224.99	200.46	2	5-20	47.54	42.94	2	6-24	95.37	108.67
2	4-10	125.67	108.23	2	5-19	69.30	92.03	2	6-23	114.44	116.90
2	4 -9	303.13	210.71	2	5-18	112.45	107.39	2	6-22	73.57	94.36
2	4 -8	313.25	257.13	2	5-17	143.46	138.82	2	6-21	80.40	18.65
2	4 -7	276.03	205.86	2	5-16	43.84	51.24	2	6-20	50.42	89.90
2	4 -6	587.67	543.59	2	5-15	144.54	135.01	2	6-19	81.33	56.74
2	4 -5	553.75	505.76	2	5-14	52.43	55.63	2	6-18	82.23	76.40
2	4 -4	163.11	125.69	2	5-13	91.00	99.89	2	6-17	60.52	100.30
2	4 -3	64.97	73.28	2	5-12	179.25	185.23	2	6-16	126.23	144.34
2	4 -2	134.47	154.97	2	5-11	42.08	39.23	2	6-15	123.55	100.14
2	4 -1	35.92	37.35	2	5-10	148.33	141.99	2	6-14	151.36	102.44
2	4 0	36.39	70.80	2	5 -9	41.37	26.35	2	6-13	168.64	161.60
2	4 1	133.47	87.37	2	5 -8	82.58	80.27	2	6-12	111.60	120.57
2	4 2	270.81	255.23	2	5 -7	40.72	57.60	2	6-11	81.11	28.08
2	4 3	177.78	158.81	2	5 -6	40.32	47.74	2	6-10	139.55	165.87
2	4 4	367.44	364.75	2	5 -5	140.19	125.40	2	6 -9	116.67	136.52
2	4 5	265.98	227.66	2	5 -4	64.73	64.99	2	6 -8	43.50	23.87
2	4 6	162.42	150.38	2	5 -3	44.72	3.62	2	6 -7	67.59	100.58
2	4 7	93.27	91.99	2	5 -2	195.39	182.16	2	6 -6	43.22	18.24
2	4 8	82.53	94.43	2	5 -1	180.89	175.77	2	6 -5	137.10	149.67
2	4 9	132.59	111.22	2	5 0	64.57	51.75	2	6 -4	131.02	111.74
2	4 10	115.51	146.94	2	5 1	88.27	65.55	2	6 -3	151.28	150.43
2	4 11	288.82	286.44	2	5 2	86.18	107.73	2	6 -2	167.22	182.76
2	4 12	324.80	314.32	2	5 3	205.34	209.57	2	6 -1	88.32	66.74
2	4 13	90.37	113.26	2	5 4	190.73	225.35	2	6 0	42.30	54.16
2	4 14	342.36	341.77	2	5 5	216.46	270.13	2	6 1	42.35	73.66
2	4 15	363.48	362.21	2	5 6	49.38	30.32	2	6 2	77.80	79.55
2	4 16	130.33	100.35	2	5 7	80.79	93.15	2	6 3	42.33	17.46
2	4 17	108.73	118.58	2	5 8	110.46	144.17	2	6 4	91.35	117.97

2	6	5	140.62	143.42	2	7	7	80.79	73.79	2	8	16	49.71	41.02
2	6	6	226.83	214.71	2	7	8	221.26	234.12	2	8	17	99.11	103.79
2	6	7	220.18	221.15	2	7	9	45.85	44.97	2	8	18	50.49	34.38
2	6	8	62.41	63.65	2	7	10	166.18	165.28	2	8	19	71.90	70.02
2	6	9	94.02	38.00	2	7	11	97.72	83.54	2	8	20	106.80	106.76
2	6	10	84.68	81.94	2	7	12	45.86	19.25	2	8	21	72.66	69.49
2	6	11	96.23	91.41	2	7	13	46.26	23.81	2	8	22	51.64	32.83
2	6	12	43.91	61.12	2	7	14	47.01	56.77	2	8	23	52.43	65.65
2	6	13	44.12	49.74	2	7	15	96.03	116.51	2	9-18		59.11	99.83
2	6	14	102.65	110.12	2	7	16	55.76	61.45	2	9-17		72.46	103.27
2	6	15	61.22	88.46	2	7	17	95.70	68.19	2	9-16		53.15	18.15
2	6	16	85.21	59.18	2	7	18	55.99	32.16	2	9-15		70.77	31.11
2	6	17	69.98	99.52	2	7	19	68.94	9.86	2	9-14		71.37	25.51
2	6	18	98.13	142.16	2	7	20	76.13	9.89	2	9-13		52.48	91.68
2	6	19	71.79	82.96	2	7	21	53.26	104.06	2	9-12		52.07	53.62
2	6	20	81.53	30.96	2	7	22	49.79	50.21	2	9-11		60.09	58.85
2	6	21	60.60	60.83	2	7	23	50.17	4.98	2	9-10		51.32	8.70
2	6	22	47.54	73.77	2	7	24	50.67	37.98	2	9	-9	51.42	67.97
2	6	23	52.31	37.21	2	7	25	50.88	7.26	2	9	-8	61.00	41.70
2	6	24	51.27	36.82	2	7	26	68.52	55.94	2	9	-7	56.83	82.20
2	6	25	54.47	67.49	2	7	27	71.57	90.32	2	9	-6	114.09	107.09
2	6	26	99.23	76.06	2	8-23		96.32	113.61	2	9	-5	82.34	74.14
2	6	27	50.25	77.57	2	8-22		52.89	21.65	2	9	-4	80.52	74.68
2	6	28	50.68	53.68	2	8-21		103.02	120.13	2	9	-3	53.82	88.13
2	6	29	68.32	46.58	2	8-20		52.29	80.46	2	9	-2	50.51	70.23
2	6	30	55.36	25.09	2	8-19		97.19	98.33	2	9	-1	61.30	104.87
2	7-27		83.03	60.40	2	8-18		72.41	29.01	2	9	0	72.41	118.84
2	7-26		52.72	38.39	2	8-17		70.34	70.82	2	9	1	77.01	94.67
2	7-25		71.26	54.01	2	8-16		50.47	78.35	2	9	2	62.31	105.17
2	7-24		51.51	18.00	2	8-15		50.12	35.86	2	9	3	172.05	203.11
2	7-23		130.92	121.66	2	8-14		49.92	58.43	2	9	4	50.46	40.89
2	7-22		156.34	155.00	2	8-13		69.78	45.78	2	9	5	61.91	85.69
2	7-21		82.85	87.89	2	8-12		98.40	116.03	2	9	6	67.68	36.07
2	7-20		60.45	60.18	2	8-11		144.01	161.57	2	9	7	98.92	113.64
2	7-19		88.84	85.61	2	8-10		140.20	122.24	2	9	8	50.93	44.22
2	7-18		146.18	148.89	2	8	-9	48.58	18.04	2	9	9	75.88	62.78
2	7-17		48.58	32.03	2	8	-8	48.51	53.83	2	9	10	63.21	106.80
2	7-16		159.53	149.56	2	8	-7	159.86	157.01	2	9	11	51.44	43.40
2	7-15		56.87	75.87	2	8	-6	78.63	39.34	2	9	12	51.62	63.56
2	7-14		134.72	133.53	2	8	-5	48.13	58.84	2	9	13	75.99	47.46
2	7-13		74.18	33.36	2	8	-4	129.16	162.67	2	9	14	67.59	30.68
2	7-12		71.21	108.89	2	8	-3	142.55	154.95	2	9	15	52.26	29.78
2	7-11		50.61	61.19	2	8	-2	47.58	21.66	2	9	16	52.63	107.40
2	7-10		57.00	83.99	2	8	-1	107.54	141.70	2	9	17	52.84	72.21
2	7	-9	46.14	9.97	2	8	0	188.23	218.11	2	9	18	53.02	82.79
2	7	-8	48.60	44.98	2	8	1	126.82	115.86	2	10	-9	54.44	51.62
2	7	-7	80.68	66.42	2	8	2	47.44	50.72	2	10	-8	86.14	135.10
2	7	-6	60.48	57.13	2	8	3	94.24	96.46	2	10	-7	53.93	47.75
2	7	-5	126.36	161.63	2	8	4	47.77	47.73	2	10	-6	53.65	77.54
2	7	-4	45.27	15.10	2	8	5	47.70	36.13	2	10	-5	53.57	41.17
2	7	-3	81.95	103.46	2	8	6	56.72	82.77	2	10	-4	53.44	24.47
2	7	-2	123.44	111.64	2	8	7	48.17	33.67	2	10	-3	53.11	21.72
2	7	-1	62.54	61.42	2	8	8	48.11	56.23	2	10	-2	53.34	102.13
2	7	0	44.65	18.20	2	8	9	151.42	184.15	2	10	-1	53.09	73.74
2	7	1	80.37	131.11	2	8	10	118.80	134.35	2	10	0	52.83	42.76
2	7	2	192.28	193.38	2	8	11	97.37	65.94	2	10	1	53.13	37.65
2	7	3	44.91	34.02	2	8	12	105.69	112.10	2	10	2	53.16	51.49
2	7	4	114.51	117.67	2	8	13	118.38	165.02	2	10	3	53.25	47.61
2	7	5	72.33	40.96	2	8	14	49.37	65.81	2	10	4	69.92	46.41
2	7	6	45.55	55.97	2	8	15	49.44	14.98	2	10	5	91.95	73.71

2	10	6	53.60	18.26	3	4	-12	86.62	95.47	3	5	-17	127.37	150.89
2	10	7	53.59	6.14	3	4	-11	66.70	70.85	3	5	-16	115.60	83.91
2	10	8	53.83	74.85	3	4	-10	194.65	136.45	3	5	-15	240.25	231.30
2	10	9	53.90	32.23	3	4	-9	170.34	192.25	3	5	-14	168.31	163.63
3	3	-34	126.96	160.41	3	4	-8	79.55	90.05	3	5	-13	119.68	107.90
3	3	-32	54.21	85.68	3	4	-7	120.67	119.78	3	5	-12	199.56	180.56
3	3	-30	49.97	102.93	3	4	-6	245.36	231.31	3	5	-11	262.65	230.99
3	3	-28	48.44	56.04	3	4	-5	110.40	99.25	3	5	-10	211.81	190.56
3	3	-26	47.39	74.75	3	4	-4	174.20	179.63	3	5	-9	139.89	132.60
3	3	-24	388.31	403.01	3	4	-3	149.39	117.31	3	5	-8	173.81	171.52
3	3	-22	44.92	35.35	3	4	-2	144.94	159.06	3	5	-7	187.58	177.56
3	3	-20	133.65	125.62	3	4	-1	80.15	18.49	3	5	-6	153.28	152.17
3	3	-18	168.36	147.44	3	4	0	38.92	27.38	3	5	-5	236.83	219.64
3	3	-16	47.67	11.93	3	4	1	92.88	120.99	3	5	-4	181.33	150.71
3	3	-14	201.14	197.61	3	4	2	113.88	109.76	3	5	-3	76.22	74.96
3	3	-12	198.00	190.64	3	4	3	152.11	147.46	3	5	-2	200.11	220.99
3	3	-10	197.39	215.42	3	4	4	150.66	169.31	3	5	-1	260.46	235.01
3	3	-8	452.80	349.96	3	4	5	39.57	17.08	3	5	0	61.82	89.82
3	3	-6	158.86	122.61	3	4	6	60.68	51.00	3	5	1	51.17	54.84
3	3	-4	590.22	541.66	3	4	7	53.28	82.10	3	5	2	59.92	38.87
3	3	-2	171.71	153.89	3	4	8	46.17	32.27	3	5	3	101.34	89.13
3	3	0	137.20	131.87	3	4	9	59.56	73.24	3	5	4	116.09	119.03
3	3	2	88.90	127.68	3	4	10	138.77	118.38	3	5	5	323.71	291.34
3	3	4	146.63	149.91	3	4	11	91.11	95.70	3	5	6	306.82	296.56
3	3	6	184.73	136.87	3	4	12	71.10	87.56	3	5	7	92.49	125.51
3	3	8	98.48	97.70	3	4	13	42.19	56.77	3	5	8	172.52	180.10
3	3	10	141.01	144.74	3	4	14	122.99	125.43	3	5	9	203.24	172.87
3	3	12	431.05	437.98	3	4	15	59.21	52.84	3	5	10	116.83	106.56
3	3	14	128.85	177.47	3	4	16	108.54	140.19	3	5	11	79.13	91.36
3	3	16	148.09	115.11	3	4	17	185.31	174.54	3	5	12	54.04	80.47
3	3	18	250.35	231.51	3	4	18	101.47	87.16	3	5	13	129.47	149.20
3	3	20	59.10	74.57	3	4	19	69.67	88.77	3	5	14	154.02	161.43
3	3	22	44.16	50.49	3	4	20	110.52	95.45	3	5	15	302.11	306.79
3	3	24	110.40	109.34	3	4	21	63.19	42.62	3	5	16	158.77	176.93
3	3	26	46.15	31.19	3	4	22	81.37	85.37	3	5	17	45.41	75.52
3	3	28	47.76	97.91	3	4	23	146.41	166.96	3	5	18	124.41	199.62
3	3	30	48.77	55.03	3	4	24	74.70	78.90	3	5	19	210.76	216.80
3	3	32	107.24	94.90	3	4	25	47.25	29.10	3	5	20	85.10	36.77
3	3	34	84.89	134.52	3	4	26	47.84	56.91	3	5	21	63.20	73.14
3	4	-33	53.05	9.49	3	4	27	48.14	52.45	3	5	22	65.10	76.87
3	4	-32	52.44	72.44	3	4	28	48.95	44.91	3	5	23	74.83	25.07
3	4	-31	52.56	62.38	3	4	29	49.43	38.08	3	5	24	48.31	75.20
3	4	-30	92.11	78.81	3	4	30	99.87	96.23	3	5	25	126.82	117.90
3	4	-29	92.78	102.60	3	4	31	50.72	20.30	3	5	26	102.00	145.45
3	4	-28	50.30	87.76	3	4	32	51.30	37.44	3	5	27	50.06	72.95
3	4	-27	105.79	108.45	3	4	33	52.34	14.09	3	5	28	51.02	66.27
3	4	-26	118.74	93.38	3	5	-31	87.66	114.67	3	5	29	51.17	31.69
3	4	-25	48.41	69.96	3	5	-30	111.97	64.52	3	5	30	52.16	66.28
3	4	-24	47.81	45.38	3	5	-29	52.44	76.72	3	5	31	52.62	21.88
3	4	-23	47.19	57.79	3	5	-28	126.68	97.65	3	6	-28	54.02	29.33
3	4	-22	46.56	57.14	3	5	-27	51.31	33.90	3	6	-27	52.97	47.78
3	4	-21	46.14	32.52	3	5	-26	88.44	81.95	3	6	-26	52.55	16.41
3	4	-20	45.75	30.08	3	5	-25	73.27	73.37	3	6	-25	78.18	35.24
3	4	-19	45.22	31.37	3	5	-24	134.90	131.29	3	6	-24	87.79	57.11
3	4	-18	100.79	142.65	3	5	-23	74.68	61.00	3	6	-23	113.58	130.50
3	4	-17	44.19	51.26	3	5	-22	121.48	156.86	3	6	-22	101.00	90.44
3	4	-16	122.07	107.46	3	5	-21	48.04	81.10	3	6	-21	82.85	144.21
3	4	-15	95.20	68.70	3	5	-20	51.62	33.11	3	6	-20	55.88	75.65
3	4	-14	94.46	106.84	3	5	-19	47.04	26.30	3	6	-19	165.85	150.53
3	4	-13	74.97	85.29	3	5	-18	67.44	52.05	3	6	-18	48.84	18.38

3	6-17	91.87	87.61	3	7-10	48.46	64.74	3	8 4	118.59	81.73
3	6-16	121.90	101.02	3	7 -9	48.12	82.13	3	8 5	125.68	96.89
3	6-15	95.99	140.73	3	7 -8	47.92	4.97	3	8 6	126.09	125.83
3	6-14	136.35	132.04	3	7 -7	47.47	51.10	3	8 7	53.99	20.90
3	6-13	123.23	128.82	3	7 -6	64.51	120.06	3	8 8	50.33	31.07
3	6-12	123.58	129.08	3	7 -5	98.92	114.53	3	8 9	50.35	31.55
3	6-11	114.86	112.42	3	7 -4	116.23	145.06	3	8 10	50.64	36.97
3	6-10	182.65	173.96	3	7 -3	69.84	33.23	3	8 11	77.78	82.84
3	6 -9	87.35	69.36	3	7 -2	47.34	89.58	3	8 12	87.48	62.98
3	6 -8	120.04	138.23	3	7 -1	47.15	19.43	3	8 13	51.16	34.98
3	6 -7	120.79	127.17	3	7 0	46.88	24.57	3	8 14	51.37	71.39
3	6 -6	45.13	26.38	3	7 1	97.48	111.74	3	8 15	75.02	36.69
3	6 -5	76.26	103.78	3	7 2	47.02	62.47	3	8 16	52.15	83.74
3	6 -4	73.55	49.78	3	7 3	94.45	128.19	3	8 17	51.94	24.04
3	6 -3	156.89	171.24	3	7 4	74.02	19.62	3	8 18	52.56	22.99
3	6 -2	104.31	100.30	3	7 5	48.64	74.55	3	8 19	52.78	48.93
3	6 -1	164.88	152.97	3	7 6	67.57	6.97	3	8 20	77.97	83.53
3	6 0	322.58	287.23	3	7 7	47.74	61.99	3	9-13	54.25	48.12
3	6 1	199.04	205.92	3	7 8	48.12	90.26	3	9-12	75.98	46.14
3	6 2	84.84	38.26	3	7 9	62.91	39.47	3	9-11	96.47	60.94
3	6 3	73.34	76.85	3	7 10	101.78	62.14	3	9-10	53.70	70.16
3	6 4	47.15	77.94	3	7 11	48.71	113.97	3	9 -9	76.08	110.80
3	6 5	144.40	155.43	3	7 12	48.45	49.69	3	9 -8	53.06	41.75
3	6 6	76.95	93.83	3	7 13	48.62	37.45	3	9 -7	53.08	24.84
3	6 7	63.40	95.70	3	7 14	49.07	94.13	3	9 -6	94.47	84.88
3	6 8	47.52	11.82	3	7 15	49.32	56.94	3	9 -5	52.45	46.37
3	6 9	154.33	160.84	3	7 16	89.03	76.68	3	9 -4	62.94	79.69
3	6 10	152.06	160.94	3	7 17	49.87	18.35	3	9 -3	52.46	26.24
3	6 11	92.13	76.88	3	7 18	50.28	45.13	3	9 -2	52.21	52.93
3	6 12	179.40	181.43	3	7 19	50.64	42.31	3	9 -1	100.42	87.72
3	6 13	168.96	153.62	3	7 20	81.55	46.31	3	9 0	61.43	74.14
3	6 14	46.57	56.76	3	7 21	51.38	65.96	3	9 1	66.50	128.58
3	6 15	89.68	114.53	3	7 22	117.10	93.67	3	9 2	55.75	25.26
3	6 16	100.46	99.06	3	7 23	72.45	88.51	3	9 3	129.41	139.43
3	6 17	108.21	106.97	3	7 24	52.52	11.41	3	9 4	52.78	86.89
3	6 18	48.02	79.60	3	7 25	52.81	35.27	3	9 5	67.49	83.99
3	6 19	53.39	81.24	3	8-20	54.04	58.92	3	9 6	52.74	37.39
3	6 20	139.67	156.49	3	8-19	53.54	36.48	3	9 7	53.04	19.23
3	6 21	84.79	113.85	3	8-18	54.26	58.69	3	9 8	101.78	28.45
3	6 22	49.51	12.36	3	8-17	52.81	55.63	3	9 9	53.40	48.52
3	6 23	81.89	41.52	3	8-16	101.94	106.78	3	9 10	69.74	67.18
3	6 24	113.95	79.00	3	8-15	52.17	49.97	3	9 11	53.60	89.69
3	6 25	71.84	74.51	3	8-14	51.80	32.81	3	9 12	54.05	11.72
3	6 26	51.55	19.30	3	8-13	51.47	45.96	3	9 13	58.53	76.28
3	6 27	52.07	21.37	3	8-12	74.24	59.70	4	4-30	53.30	87.89
3	6 28	61.25	100.59	3	8-11	51.32	73.82	4	4-28	122.30	139.71
3	7-24	53.88	86.91	3	8-10	91.02	126.62	4	4-26	50.61	20.69
3	7-23	53.41	61.69	3	8 -9	50.48	48.82	4	4-24	101.33	80.11
3	7-22	62.41	98.49	3	8 -8	90.61	76.36	4	4-22	72.17	34.41
3	7-21	119.85	93.76	3	8 -7	50.06	68.33	4	4-20	51.41	66.68
3	7-20	53.59	40.00	3	8 -6	64.36	59.54	4	4-18	125.70	123.45
3	7-19	51.09	40.40	3	8 -5	132.01	83.46	4	4-16	318.12	298.43
3	7-18	50.94	78.11	3	8 -4	89.08	87.59	4	4-14	101.21	93.38
3	7-17	50.49	54.06	3	8 -3	49.58	54.22	4	4-12	98.20	122.65
3	7-16	57.25	69.45	3	8 -2	49.79	76.00	4	4-10	201.60	241.49
3	7-15	49.78	62.06	3	8 -1	69.31	53.71	4	4 -8	127.33	119.16
3	7-14	84.31	71.96	3	8 0	49.27	80.92	4	4 -6	132.43	112.04
3	7-13	49.14	26.00	3	8 1	49.61	48.35	4	4 -4	187.36	185.79
3	7-12	86.66	103.33	3	8 2	60.83	57.39	4	4 -2	42.07	53.97
3	7-11	68.28	53.19	3	8 3	61.30	79.22	4	4 0	181.10	145.68

4	4	2	118.84	92.04	4	5	17	47.58	27.57	4	6	23	59.53	82.07
4	4	4	168.84	182.52	4	5	18	110.94	120.79	4	6	24	52.73	73.64
4	4	6	42.52	92.98	4	5	19	54.41	110.58	4	6	25	53.49	65.66
4	4	8	139.23	138.93	4	5	20	48.67	121.63	4	7	-21	70.12	59.68
4	4	10	201.30	197.10	4	5	21	53.89	55.99	4	7	-20	53.61	21.82
4	4	12	109.79	91.40	4	5	22	80.60	44.86	4	7	-19	53.68	30.75
4	4	14	167.07	179.18	4	5	23	86.51	67.27	4	7	-18	131.47	123.61
4	4	16	293.52	250.36	4	5	24	97.39	35.42	4	7	-17	52.67	67.50
4	4	18	81.89	24.67	4	5	25	58.08	81.70	4	7	-16	51.82	47.95
4	4	20	76.23	41.23	4	5	26	76.55	48.59	4	7	-15	115.58	102.29
4	4	22	47.64	21.53	4	5	27	52.13	59.34	4	7	-14	70.60	104.96
4	4	24	48.64	76.61	4	5	28	52.68	113.96	4	7	-13	92.37	76.07
4	4	26	49.78	72.26	4	6	-25	53.73	11.86	4	7	-12	111.10	102.57
4	4	28	57.06	74.03	4	6	-24	81.10	40.97	4	7	-11	75.82	52.28
4	4	30	51.41	27.77	4	6	-23	52.97	72.87	4	7	-10	80.89	70.60
4	5	-28	124.93	100.92	4	6	-22	52.20	74.71	4	7	-9	126.65	109.40
4	5	-27	57.82	28.71	4	6	-21	52.22	45.31	4	7	-8	49.62	45.43
4	5	-26	52.44	53.14	4	6	-20	159.32	167.29	4	7	-7	63.17	100.36
4	5	-25	74.19	43.29	4	6	-19	66.72	30.77	4	7	-6	49.43	65.19
4	5	-24	51.50	50.70	4	6	-18	58.46	51.81	4	7	-5	125.51	94.90
4	5	-23	50.71	17.92	4	6	-17	76.48	75.82	4	7	-4	114.79	118.93
4	5	-22	136.21	157.88	4	6	-16	69.30	64.37	4	7	-3	152.85	157.23
4	5	-21	49.88	57.16	4	6	-15	58.27	47.55	4	7	-2	103.00	107.63
4	5	-20	78.04	87.24	4	6	-14	62.84	111.86	4	7	-1	108.52	104.05
4	5	-19	210.11	190.12	4	6	-13	114.31	139.43	4	7	0	49.03	33.47
4	5	-18	155.26	154.08	4	6	-12	153.46	156.48	4	7	1	91.22	96.45
4	5	-17	49.30	62.84	4	6	-11	89.58	79.97	4	7	2	95.56	115.24
4	5	-16	61.96	48.02	4	6	-10	48.06	69.67	4	7	3	49.37	79.23
4	5	-15	97.06	160.24	4	6	-9	106.15	84.92	4	7	4	212.49	220.56
4	5	-14	46.98	43.09	4	6	-8	122.95	144.76	4	7	5	133.70	137.07
4	5	-13	64.94	60.01	4	6	-7	86.71	83.92	4	7	6	108.15	93.27
4	5	-12	68.97	79.94	4	6	-6	76.38	78.30	4	7	7	88.44	80.32
4	5	-11	46.04	49.42	4	6	-5	66.03	30.93	4	7	8	85.16	62.63
4	5	-10	62.53	120.39	4	6	-4	69.13	71.25	4	7	9	50.29	31.09
4	5	-9	165.91	137.02	4	6	-3	46.57	37.16	4	7	10	50.42	34.11
4	5	-8	103.57	79.01	4	6	-2	76.76	47.18	4	7	11	84.10	90.68
4	5	-7	70.23	80.36	4	6	-1	47.01	83.11	4	7	12	89.07	124.13
4	5	-6	133.79	140.71	4	6	0	166.22	184.20	4	7	13	51.07	83.36
4	5	-5	81.57	56.51	4	6	1	46.51	41.87	4	7	14	68.11	43.81
4	5	-4	119.10	121.01	4	6	2	46.60	48.68	4	7	15	51.57	51.09
4	5	-3	80.91	30.17	4	6	3	53.66	63.33	4	7	16	76.72	8.41
4	5	-2	129.14	167.54	4	6	4	146.25	127.10	4	7	17	52.35	69.19
4	5	-1	44.61	130.17	4	6	5	88.22	43.21	4	7	18	52.51	42.42
4	5	0	169.92	171.64	4	6	6	75.34	105.64	4	7	19	98.10	92.80
4	5	1	244.75	222.37	4	6	7	155.20	165.21	4	7	20	102.43	92.26
4	5	2	194.10	171.22	4	6	8	207.01	189.85	4	7	21	106.63	94.62
4	5	3	67.69	106.83	4	6	9	134.39	154.31	4	8	-15	54.48	16.09
4	5	4	114.32	80.95	4	6	10	228.06	240.22	4	8	-14	54.11	86.06
4	5	5	127.22	118.33	4	6	11	48.29	65.74	4	8	-13	54.26	13.43
4	5	6	52.10	24.73	4	6	12	54.89	105.57	4	8	-12	53.60	68.81
4	5	7	56.53	69.73	4	6	13	55.72	88.04	4	8	-11	64.50	76.49
4	5	8	154.87	168.63	4	6	14	51.31	58.01	4	8	-10	95.28	119.74
4	5	9	45.54	83.18	4	6	15	49.01	41.68	4	8	-9	85.55	62.24
4	5	10	45.60	38.07	4	6	16	87.84	81.59	4	8	-8	52.41	32.21
4	5	11	211.12	179.01	4	6	17	50.76	40.86	4	8	-7	52.39	39.98
4	5	12	90.88	93.28	4	6	18	111.94	82.59	4	8	-6	60.22	73.95
4	5	13	46.10	58.68	4	6	19	67.97	33.18	4	8	-5	97.97	84.01
4	5	14	46.47	18.68	4	6	20	95.11	66.04	4	8	-4	52.06	51.44
4	5	15	46.84	48.71	4	6	21	50.92	11.16	4	8	-3	52.12	50.01
4	5	16	60.46	85.91	4	6	22	51.49	70.10	4	8	-2	51.86	25.14

4	8	-1	97.60	108.22	5	6	-3	49.22	49.50	5	8	-3	109.67	108.66
4	8	0	95.50	61.54	5	6	-2	49.01	49.87	5	8	-2	55.28	70.55
4	8	1	61.93	60.04	5	6	-1	55.30	32.41	5	8	-1	54.32	9.25
4	8	2	51.74	28.12	5	6	0	66.33	66.83	5	8	0	75.57	61.61
4	8	3	94.67	52.79	5	6	1	104.34	121.99	5	8	1	54.65	65.08
4	8	4	56.43	50.65	5	6	2	102.23	89.29	5	8	2	54.90	70.99
4	8	5	52.42	49.04	5	6	3	54.25	74.46	5	8	3	78.62	75.71
4	8	6	144.62	147.83	5	6	4	187.52	159.22	5	8	4	64.73	19.95
4	8	7	52.62	17.06	5	6	5	121.82	106.47	5	8	5	106.19	57.73
4	8	8	108.70	69.56	5	6	6	147.48	137.09	6	6	-16	125.06	178.05
4	8	9	53.17	56.80	5	6	7	64.65	25.08	6	6	-14	84.65	24.24
4	8	10	53.23	17.50	5	6	8	74.64	62.85	6	6	-12	81.97	100.90
4	8	11	72.12	31.98	5	6	9	50.60	104.20	6	6	-10	91.50	147.53
4	8	12	53.65	65.34	5	6	10	76.81	30.05	6	6	-8	52.56	29.58
4	8	13	54.17	44.61	5	6	11	51.11	109.47	6	6	-6	80.16	37.01
4	8	14	54.14	28.79	5	6	12	52.05	39.98	6	6	-4	85.11	81.96
4	8	15	65.93	68.81	5	6	13	77.59	47.68	6	6	-2	90.81	43.92
5	5	-24	133.78	110.53	5	6	14	106.07	83.45	6	6	0	151.90	143.15
5	5	-22	69.49	35.80	5	6	15	115.38	130.00	6	6	2	51.89	54.09
5	5	-20	106.29	72.69	5	6	16	85.72	44.65	6	6	4	68.59	90.27
5	5	-18	50.53	12.05	5	6	17	62.39	21.69	6	6	6	97.92	92.65
5	5	-16	49.87	74.37	5	6	18	52.71	67.35	6	6	8	69.49	127.61
5	5	-14	49.32	10.64	5	6	19	53.26	54.94	6	6	10	121.18	128.49
5	5	-12	103.72	143.73	5	6	20	53.44	37.15	6	6	12	54.03	31.48
5	5	-10	49.32	74.87	5	6	21	74.70	96.72	6	6	14	87.94	108.26
5	5	-8	47.43	4.44	5	7	-16	84.97	60.84	6	6	16	137.16	120.78
5	5	-6	85.03	61.36	5	7	-15	63.67	38.37	6	7	-7	84.92	102.61
5	5	-4	160.23	161.57	5	7	-14	54.24	63.19	6	7	-6	63.15	102.60
5	5	-2	45.66	53.15	5	7	-13	54.16	111.25	6	7	-5	54.61	29.13
5	5	0	100.15	58.17	5	7	-12	60.04	105.34	6	7	-4	54.50	63.98
5	5	2	136.43	128.38	5	7	-11	57.91	10.04	6	7	-3	54.24	21.45
5	5	4	98.72	80.00	5	7	-10	52.93	32.48	6	7	-2	74.30	62.03
5	5	6	118.78	90.55	5	7	-9	89.91	147.21	6	7	-1	83.30	104.71
5	5	8	61.22	59.88	5	7	-8	52.45	48.28	6	7	0	75.51	77.39
5	5	10	118.41	91.02	5	7	-7	52.22	81.29	6	7	1	54.50	41.85
5	5	12	80.79	105.83	5	7	-6	90.25	93.63	6	7	2	54.56	11.31
5	5	14	86.54	67.61	5	7	-5	79.55	61.44	6	7	3	54.67	5.15
5	5	16	49.47	29.35	5	7	-4	59.12	80.22	6	7	4	54.68	50.32
5	5	18	50.09	60.52	5	7	-3	51.80	49.58	6	7	5	71.64	60.34
5	5	20	51.11	43.08	5	7	-2	129.04	167.15	6	7	6	97.52	52.34
5	5	22	116.90	78.44	5	7	-1	51.51	54.06	6	7	7	55.35	23.28
5	5	24	52.83	13.54	5	7	0	51.77	65.29	0	0	30	658.60	504.73
5	6	-21	53.70	9.54	5	7	1	64.46	62.12	0	0	32	99.40	80.41
5	6	-20	53.75	40.68	5	7	2	87.94	102.05	0	0	34	52.10	47.50
5	6	-19	107.99	95.44	5	7	3	103.29	125.69	0	0	36	199.73	183.90
5	6	-18	52.86	59.77	5	7	4	52.09	6.44					
5	6	-17	52.59	58.46	5	7	5	79.71	61.01					
5	6	-16	108.98	112.73	5	7	6	83.92	94.66					
5	6	-15	74.78	75.77	5	7	7	120.15	118.19					
5	6	-14	62.62	51.97	5	7	8	106.87	67.46					
5	6	-13	51.25	27.15	5	7	9	53.01	2.11					
5	6	-12	96.77	61.42	5	7	10	53.21	63.48					
5	6	-11	110.05	141.66	5	7	11	113.54	90.27					
5	6	-10	50.35	62.88	5	7	12	53.74	17.17					
5	6	-9	81.57	113.31	5	7	13	54.08	41.79					
5	6	-8	58.55	77.12	5	7	14	86.79	49.34					
5	6	-7	92.40	82.75	5	7	15	54.38	17.64					
5	6	-6	119.12	121.60	5	7	16	71.95	50.81					
5	6	-5	169.90	192.67	5	8	-5	54.34	49.32					
5	6	-4	134.56	128.49	5	8	-4	54.56	49.91					

5.2 Literaturverzeichnis

Afinogenov, Y. P. u. Khaustova, Z. N., 1970
The $TeCl_4$ + 4 Tl = 4 TlCl + Te system
Russ. J. Inorg. Chem. 15 (2), 305 - 6

Berzelius ., J. J.; 1818
Svenska Akad. Handl. 18

Berzelius ., J. J. 1818
Schw. J. 23, 331

Berzelius , J. J. 1818
Ann. Chim. Phys. (2), 9, 225

Buss, B. u. Krebs, B., 1971
The Crystal Structure of Tellurium Tetrachloride
Inorg. Chem. 10 (12), 2795

Brauer, G., 1975
Handbuch der präparativen anorganischen Chemie Bd. I
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart; 3. Aufl.

Christensen, G. C. u. Alstad, J., 1973
Chlorides of tellurium: existence of solid tellurium dichloride
Radiochem. Radional. Lett. 13, 227

Damiens, M., 1923
Les Sels Halogénés Du Tellure
Ann. Chimie 19, 44

Engel, G., 1935
Die Kristallstrukturen einiger Hexachlorokomplexsalze
Z. Krist. 90, 341

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie
System Nr. 10; Selen Teil B
Clausthal - Zellerfeld 1949; 8. Aufl.

Golubkova, G. V. u. Petrov, E. S., 1975
Selenium - iodine - system
Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk (2), 114

Golubkova, G. V. u. Petrov, E. S., 1976
Study of the selenium - chlorine system
Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk (5), 90

Golubkova, G. V., Petrov, E. S. u. Kanev, A. N., 1975
Selenium - bromine - system
Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk (5), 39

Golubkova, G. V., Petrov, E. S. u. Samsonova, T. J. 1976a
X-Ray diffraction study of selenium - chlorine and
selenium - bromine - systems

Zhurnal Struktornoi Khimii 17 (2), 322
(Journal of Structural Chemistry 17 (1), 276)

Golubkova, G. V., Petrov, E. S. u. Kanev, A. N., 1976b
About vapour composition in the selenium bromine system
Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk (1), 51

Hoard, J. L. u. Dickinson, B. L., 1933
The Crystal Structure of Potassium Bromoselenite
Z. Krist. 84, 436

Hollemann, A. u. Wiberg, E., 1964
Lehrbuch der anorganischen Chemie
Walter de Gruyter & Co., Berlin

International Tables for X-Ray Crystallography
Vol. I (1969)
Vol. II (1967)
Vol. III (1968)
Kynoch Press, Birmingham (GB)

Ivashin, S. A. u. Petrov, E. S., 1970a
Physicochemical stydies of the tellurium - bromine - system
Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk (1), 149

Ivashin, S. A. u. Petrov, E. S., 1970b

Studies of the tellurium - telluriumtetrachloride system
Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk (5), 48

Ivashin, S. A., Petrov, E. S. u. Samsonova, T. J., 1969
Physicochemical studies of the tellurium - iodine system
Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk (6), 51

Karle, J. u. Hauptmann, H., 1956
A theory of phase determination for the four types of noncentrosymmetric space groups 1P222, 2P222, $3P_12$, $3P_22$
Acta Cryst. 9, 635

Kniep, R., 1975
persönliche Mitteilung

Kniep, R. u. Katryniok, D., 1977
Reactions of Tin(II) Halides with Tellurium(IV) Halides: A new way to Subhalides of Tellurium
J. C. S. Dalton, 2048

Kniep, R., Mootz, D. u. Rabenau, A., 1976
Zur Kenntnis der Subhalogenide des Tellurs
Z. anorg. allg. Chem. 422, 17

Kniep, R., Rabenau, A. u. Rau, H., 1974
Phase relationships in the Te - TeI_4 system
J. Less Common Metals, 35, 325

Kniep, R. u. Schaefer, A., unveröffentlicht

Kniep, R. u. Schaefer, A., 1975
Differentialthermoanalyse - ein selbst zu bauendes Meßsystem als Zugang zur Festkörperchemie
Chem. Exp. Didakt. 1, 153

Lenher, V. u. Kao, C. H., 1926
Some Properties of Selenium Monochloride
J. Am. Soc. 52, 1550

Nowak, H. G. u. Suttle, J. F., 1957
Selenium(IV) Chloride
in: Moeller, T., Inorganic Synthesis 5, 125

Oppermann, H., Stöver, G., Wolf, E., 1974
Zum Verdampfungs- und Zersetzungsverhalten von $TeCl_4$ und $TeBr_4$
Z. anorg. allg. Chem. 410, 179

Prince, D. J., Corbett, J. D., Garbisch, B., 1970
Polyatomic Cations of Tellurium and Selenium in Chloroaluminate Salts. A study of the system M -(MCl_4 + 4 $AlCl_3$)
Inorg. Chem. (Washington) 9, 2731

Rabenau, A., Rau , H., Eckerlin, P., 1967
Über eine halogenarme Phase im System Tellur - Iod
Angew. Chem. 79 (15), 688

Rabenau, A., Rau , H., Rosenstein, G., 1970
Zur Systematik der Tellurhalogenide: Te_2Br uns Te_3Cl_2
Angew. Chem. 82 (19), 811

Rabenau, A., Rau , H., 1973
Über die Systeme Te - $TeCl_4$ und Te - $TeBr_4$
Z. anorg. allg. Chem. 395, 273

Sayre, D., 1952
The squaring method: a new method for phase determination
Acta Cryst. 5, 60

Shoemaker, C. B., Abrahams,S. C., 1965
A note on the unit cells, space groups and structures
of $SeCl_4$, $TeCl_4$ and $TeBr_4$
Acta Cryst. 18, 296

Schneider, R., 1866
Pogg. Ann. 128, 328

Sérullas, 1827a
Ann. Chim. Phys. (2), 35, 349

Sérullas, 1827b
Pogg. Ann. 10, 622

Simon, A., 1971
Untersuchungen mit einer neuen Röntgenkamera: Phasenumwandlungen im festen Bromwasserstoff
J. Appl. Crystallogr. 4, 138

Simons, J. H., 1930
The properties of selenium tetrachloride
J. Am. Soc. 52, 3486

Tillack, J., 1968
Gravimetrische Analyse von Halogeniden und Oxohalogeniden nach der "H - Rohr - Methode"
Z. Anal. Chem. 239, 81

Voigt, A., Biltz, W., 1924
Über das elektrolytische Leitvermögen geschmolzener Chloride
Z. anorg. Chem. 133, 294

Wilson, A. J. C., 1949
The probability distribution of x-ray intensities
Acta Cryst. 2, 310

Yost, D. M., Hatcher, J. B., 1931
The vapor density of selenium tetrabromide and the existence of selenium dibromide
J. Am. Soc. 53, 2551

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. D. Mootz, danke ich herzlich für die Anregung und Überlassung dieser Arbeit sowie für seine großzügige wissenschaftliche und persönliche Förderung und Anteilnahme und die stete Diskussionsbereitschaft bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Dr. R. Kniep und Herrn Dr. H. Wunderlich danke ich für ihre hilfreiche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei der Einarbeitung in festkörper- und strukturchemische Arbeitsmethoden.

Allen anderen, die durch ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, besonders Herrn A. Schaefer bei der Lösung technischer Probleme, sei ebenfalls herzlich gedankt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt mein besonderer Dank für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit mit Sach- und Personalmitteln.

Lebenslauf

Am 5. November 1950 wurde ich als zweites Kind der Eheleute Gertrud, geb. Stelte, und Ludwig Born in Bad Ems/Unterlahn geboren.
Von 1957 bis 1958 besuchte ich die Volksschule in Dausenau/Lahn, bis 1961 die Volksschule in Holtorf/Elbe. Nach dem Besuch der Kreisrealschule Gartow/Han. und des Gymnasiums Lüchow bestand ich dort am 5. Juni 1969 die Reifeprüfung im mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig.
Vom Wintersemester 1969/70 bis zum Sommersemester 1975 studierte ich Chemie, Biologie, Pädagogik und Philosophie an der Technischen Universität Hannover, der Universität Hamburg und der Universität Heidelberg. Im Sommersemester 1971 bestand ich die Zwischenprüfung für das Lehramt an Gymnasien. Meine Staatsexamensarbeit mit dem Titel: "Untersuchung der Löslichkeit von Titanchloriden und deren Umsetzungen in flüssigen Phasen des Systems $NaCl/AlCl_3/SO_2$" fertigte ich von August 1974 bis Februar 1975 im Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Kühnl an. Im Juni 1975 bestand ich das erste Staatsexamen (Wissenschaftliche Prüfung) für das Lehramt an Gymnasien.
Im Mai 1975 heiratete ich die Korrespondentin Irmgard Wahl.
Von August 1975 bis August 1978 fertigte ich am Institut für Anorganische und Strukturchemie der Universität Düsseldorf die vorliegende Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Mootz an. An diesem Institut war ich zunächst als Verwalter einer Assistentenstelle, dann als wissenschaftlicher Angestellter beschäftigt.
Am 1. September 1978 wurde ich zum Studienreferendar und Beamten auf Widerruf in Nordrhein-Westfalen ernannt.